



TITLE:

グリオキザール樹脂処理による木材の寸法安定化( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

伊藤, 貴文

---

CITATION:

伊藤, 貴文. グリオキザール樹脂処理による木材の寸法安定化. 京都大学, 1997, 博士(農学)

ISSUE DATE:

1997-07-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3128573>

RIGHT:

# グリオキザール樹脂処理による木材の寸法安定化

1997

伊藤 貴文

# 目 次

第1章 序論	1
1.1 開発の背景	1
1.2 寸法安定性の付与に関する既往の研究	2
1.2.1 樹脂含浸による寸法安定化処理	2
1.2.2 化学修飾による寸法安定化処理	3
1.3 表面硬度の改善を目的とした圧縮処理に関する既往の研究	4
1.4 本論文の目的および内容	4
第2章 アミノ系水溶性樹脂処理による木材の改質とグリオキザール樹脂の選択	6
2.1 はじめに	6
2.2 アミノ系水溶性樹脂処理による木材の改質	6
2.2.1 材料	6
2.2.1.1 供試木材	6
2.2.1.2 樹脂溶液および触媒	7
2.2.2 方法	7
2.2.2.1 樹脂処理	7
2.2.2.2 樹脂の溶脱試験	8
2.2.2.3 寸法安定性および吸湿性の評価	9
2.2.2.4 硬さ試験	9
2.2.3 結果と考察	9
2.2.3.1 樹脂の溶脱率	9
2.2.3.2 寸法安定性と吸湿性	10
2.2.3.3 注入性	13
2.2.3.4 表面硬さ	13
2.2.4 本節の要約	14
2.3 グリオキザール樹脂処理による木材の改質	15
2.3.1 材料	15
2.3.1.1 供試木材	15



2.3.1.2 樹脂溶液および触媒	15
2.3.2 方法	15
2.3.3 結果と考察	16
2.3.3.1 触媒添加率と溶脱率	16
2.3.3.2 触媒添加率と寸法安定性	18
2.3.3.3 樹脂溶液の濃度, ホルムアルデヒドのモル比と寸法安定性	18
2.3.4 本節の要約	22
2.4 本章のまとめ	22
<b>第3章 グリオキザール樹脂と多価アルコール類との混合による木材の寸法安定化</b>	24
3.1 はじめに	24
3.2 混合に供する多価アルコールと寸法安定性との関係	25
3.2.1 材料と方法	25
3.2.1.1 材料	25
3.2.1.2 方法	26
3.2.2 結果と考察	26
3.2.2.1 多価アルコールの混合に伴う溶脱率の変化	26
3.2.2.2 種々のグリコールの混合に伴う寸法安定性の変化	29
3.2.2.3 グリセリンあるいはペンタエリトリールの添加が寸法安定性に及ぼす影響	31
3.2.3 本節の要約	31
3.3 DPGの混合に伴う寸法安定性の変化	32
3.3.1 材料と方法	32
3.3.1.1 材料	32
3.3.1.2 方法	32
3.3.2 結果と考察	32
3.3.2.1 樹脂処理により付与される重量増加率およびバルキング率	32
3.3.2.2 重量増加率と $ASE_m$ および $MEE$ との関係	35
3.3.2.3 重量増加率と $ASE_w$ および $RWA$ との関係	35
3.3.2.4 グリオキザール樹脂処理による寸法安定性の発現機構	37

3.3.3 本節の要約	40
3.4 本章のまとめ	40
<b>第4章 グリオキザール樹脂処理材の耐候性能</b>	42
4.1 はじめに	42
4.2 処理温度と試験片の耐候性能との関係	42
4.2.1 材料と方法	42
4.2.1.1 材料	42
4.2.1.2 方法	43
4.2.2 結果と考察	45
4.2.2.1 屋外暴露試験	45
4.2.2.2 煮沸試験	51
4.2.2.3 乾湿繰り返し試験	54
4.2.2.4 屋外暴露, 煮沸および乾湿繰り返し試験の関連性	55
4.2.3 本節の要約	57
4.3 DPGの混合比と試験片の耐候性能との関係	58
4.3.1 材料と方法	58
4.3.1.1 材料	58
4.3.1.2 方法	59
4.3.2 結果と考察	59
4.3.2.1 屋外暴露試験	59
4.3.2.2 煮沸試験	61
4.3.2.3 乾湿繰り返し試験	65
4.3.2.4 屋外暴露, 煮沸および乾湿繰り返し試験の関連性	66
4.3.3 本節の要約	68
4.4 樹脂処理に伴う耐朽性の変化	69
4.4.1 材料と方法	69
4.4.1.1 材料	69
4.4.1.2 方法	69
4.4.2 結果と考察	71



4.4.3	本節の要約	72
4.5	本章のまとめ	73
第5章 グリオキザール樹脂処理材の強度性能		74
5.1	はじめに	74
5.2	グリオキザール樹脂処理に伴う強度性能の変化	74
5.2.1	材料と方法	74
5.2.1.1	材料	74
5.2.1.2	方法	76
5.2.2	結果と考察	77
5.2.2.1	曲げ性能	77
5.2.2.2	圧縮性能	78
5.2.3	本節の要約	79
5.3	DPGの混合が及ぼす強度性能への影響	81
5.3.1	材料と方法	81
5.3.1.1	材料	81
5.3.1.2	方法	81
5.3.2	結果と考察	82
5.3.2.1	曲げ性能	82
5.3.2.2	圧縮性能	86
5.3.3	本節の要約	88
5.4	本章のまとめ	89
第6章 グリオキザール樹脂処理による圧縮変形の固定		90
6.1	はじめに	90
6.2	材料と方法	90
6.2.1	材料	91
6.2.2	方法	91
6.2.2.1	樹脂溶液とその調製	91
6.2.2.2	樹脂処理	91

6.2.2.3	熱ロールプレスによる木材試験片の圧縮	91
6.2.2.4	ロール通過後の加熱処理	94
6.2.2.5	試験片の外観	94
6.2.2.6	圧縮変形した組織の回復試験	94
6.3	結果と考察	95
6.3.1	樹脂処理および圧縮変形処理に伴う試験片の変化	95
6.3.1.1	含浸方法と樹脂溶液の吸収量および重量増加率との関係	95
6.3.1.2	樹脂処理条件と圧縮処理後の試験片厚さとの関係	96
6.3.1.3	圧縮処理後の試験片の外観について	97
6.3.2	回復試験に伴う試験片厚さの変化	98
6.3.2.1	加圧注入処理をした試験片について	98
6.3.2.2	浸漬処理をした試験片について	102
6.4	本章のまとめ	104
総括		105
結言		109
謝辞		110
引用文献		111

### 1.1 開発の背景

水分の吸脱着性は木材が持つ長所の一つと考えられるが、水分の吸脱着に伴い、木材は顕著に膨潤、あるいは収縮する。また、膨潤や収縮には異方性があるため、水分量の変化によって反りや狂い、あるいは割れが発生する。接合部分に隙間が生じたり、木製品に施された塗膜に亀裂が入るのも、木材の膨潤や収縮が主な原因である。さらに、含有する水分の増減によって生じる大きな寸法変化は、木製品の加工精度を低くし、また、使用時にあっては美観の低下を招くだけでなく、腐朽など生物劣化の誘因ともなっている。

建築材料、特に住宅内装材料は工業化が著しく進み、木材はプラスチックやアルミニウムなどの代替材に置き換えられることが多くなった。これは、製品価格を除くと、木製品の加工精度が低いことや、隙間や割れ、あるいは反りが発生する危険性が高いことが原因であると思われる。したがって、住宅内装材料として木材を復権させるためには、木製品の寸法安定性を高めることが不可欠であろう。

一方、屋外での木材使用は、その範囲や需要が着実に拡大しているように思える。従来は、土留め工や植栽直後の緑化木の支柱など、一時的な使用に限られていたが、近年では、木道やその手摺り、公園の遊具や小建築物、さらには車道橋に至るまで、木材で作られることが増えてきた。その際、耐朽性付与のために、表面付近は防腐処理を施しているが、いずれの場合でも割れが発生しており、美観が損なわれている。また、その部分から木材内部へ水が浸透し、経時に伴い内部で腐朽が進行することが懸念される。今後、屋外での木材需要を着実に増加させるためには、特に、割れの防止が必要と考えられる。

さらに、木材の用途の拡大、延いては需要の拡大を考える上で、我が国では解決すべき重要な問題がある。それは、戦後植栽されたスギを始めとする国産針葉樹材を、いかに使うかという課題であり、そのために必要な性能を付与することである。近年、スギ等の軟質針葉樹材を、壁や床などの建築内装材料として用いることが各地で試みられているが、その際、表面硬度の改善が不可欠とされている。

このような状況分析の結果、本論文はできるだけ簡便な方法により、寸法安定性を付与すること、および表面硬度の改善を計ることを主な目的としている。

また、木材に高い寸法安定性を付与すること、および木材の硬度を改善することが、木質科学の研究者にとって、いかに重要な課題であるかは、1.2および1.3に紹介するよう



に過去に多くの論文が提出されていることから明らかである。

## 1.2 寸法安定性の付与に関する既往の研究

ここでは寸法安定性の付与を目的とした化学的な処理について、文献の紹介と若干の解説を行うが、それにあたって、既往の研究を便宜的に化学修飾と樹脂含浸による処理に分類した。前者は、木材成分、主に水酸基との反応を伴う処理を指すが、樹脂処理においても、木材成分との反応の可能性は十分にあり、両者の境界は決して明確ではない。

化学処理木材の分類に際して、則元はまず、薬液が細胞壁内にまで浸透するか否かで大別した後、薬剤が細胞内腔にある場合、内腔を包囲するか、充填するかで分類し、さらに、細胞壁中に薬液が浸透する処理にあっては、寸法安定性の発現機構により細分した<sup>1)</sup>。これは、理論上、非常に簡潔な整理方法であると考えられ、多くの研究者が引用しているが、前述したように多くの樹脂処理では、木材成分との反応の可能性は高いとされながら、その立証がなされていないのが現状である。また、木材・プラスチック複合体は、一般的には細胞内腔のみの充填処理と考えられるが、極性溶媒や極性モノマーを用いたときには、モノマーは細胞壁中へ浸透する可能性がある。このように、ある処理による寸法安定性の発現は、複数のモデルの組み合わせにより初めて説明できる<sup>1)</sup>。

したがって、モデルの側から処理方法を細分すると、むしろ分類は繁雑になると思われるので、既往の研究を紹介するに当たり、ここでは明らかに細胞内腔を包囲あるいは充填する処理を樹脂含浸処理とし、化学修飾と区別するに留め、それ以上の細分は行わなかった。

### 1.2.1 樹脂含浸による寸法安定化処理

樹脂処理による木材の寸法安定化処理として、最も古いものはフェノール樹脂処理であると考えられる。フェノール樹脂処理木材は、単板に樹脂を含浸させ、乾燥後積層し、高温高圧下で圧縮処理したCompregと、素材に樹脂溶液を注入後、熱硬化させたImpregとに分類されるが、Stammらの研究<sup>2)</sup>や我が国では後藤らの報告<sup>3)</sup>など、1940-50年代にかけて多くの発表がある。これらによると、フェノール樹脂処理木材の寸法安定性は、主にバルキングによって得られると考えられ、含脂率や樹脂の分子量に大きな影響を受けるが、その他、フェノールとホルムアルデヒドのモル比、圧縮率および樹脂の硬化度にも影響される<sup>4), 5)</sup>。現在我が国において工業化されているのは、圧縮処理を伴うCompregのみで、寸法安定性の他、硬さや電気絶縁性などが要求されるような部材として使われている<sup>4), 5)</sup>。

続いて、1950年代半ばにスチレンやメタクリル酸メチルなどのビニル系モノマーを木材に含浸させた後、放射線照射により木材中で重合させる研究が、アメリカおよびソ連で開始された<sup>5)</sup>。この材料は木材・プラスチック複合体 (Wood-plastic combination, または Wood-polymer composite, WPC) と呼ばれるが、1960-70年代に入って、ヨーロッパ諸国や北アメリカ、日本において研究が進められた<sup>5)</sup>。我が国では、農林省の林業試験場<sup>6)</sup>、日本原子力研究所<sup>7)</sup>、島根大学<sup>8)</sup> および北海道立林産試験場<sup>9)</sup> などにおいて研究が行われ、床材料などへの実用化例がある。WPC化の主な目的は、硬度および寸法安定性の改善であると考えられるが、ビニル系モノマーは極性が小さく、木材を膨潤させることができないので、全乾状態の木材に含浸させた時には、樹脂液は細胞壁中に浸透できない。したがって、バルキングとそれに伴う寸法安定性の発現は望めない。それに対して、モノマーに若干の極性溶媒を添加したときには、細胞壁内への樹脂液の浸透が認められ、高い寸法安定性が得られている<sup>5), 10)</sup>。また、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどの極性モノマーを一部添加することによって、上述のような効果を期待した研究もなされている<sup>11)</sup>。

本研究での幹となるグリオキザール樹脂は、アミノ系の水溶性樹脂に分類される。この種の樹脂を用いて木材の改質を行った例としては、尿素樹脂あるいはメラミン樹脂を用いた研究がある<sup>12), 13)</sup>が、研究例は少なく、実用化には至っていない。

その他、水溶液での処理としては、マレイン酸とグリセリンとの混合液を木材中に含浸し、材内でエステルを形成させることにより、寸法安定性を付与するという藤本らの研究<sup>14)</sup>がある。

### 1.2.2 化学修飾による寸法安定化処理

木材の化学修飾による寸法安定化処理の代表として、ホルマール化ならびにアセチル化を挙げることができる。前者では、木材中の水酸基間にメチレンエーテルの架橋を形成することによって寸法安定性が発現する。したがって、非常に小さな重量増加率でも高い寸法安定性が得られるのが特徴である。研究は1950年代に端を発するが<sup>15)-17)</sup>、近年においても、処理に伴う変色や脆化を防ぐための研究が行われている<sup>18)</sup>。一方、後者では、主に無水酢酸を用い、木材中の水酸基をアセチル基で置換することにより吸湿性を低下させ、また、その際に得られる大きなバルキングによって、寸法安定性が付与される。研究の開始は1940年代にまで遡ることができるが<sup>19)</sup>、その後60年代には無触媒法が確立し<sup>20)</sup>、80年代には研究は実用段階に入った<sup>21)</sup>。さらに近年では、これらの処理によって吸湿性や内部摩擦が減少し、音響的性能が向上するため<sup>22), 23)</sup>、楽器用材への適用を目指した研究



<sup>2,4)</sup> もなされている。

その他、エーテル化<sup>2,5)</sup>、オリゴエステル化<sup>2,6)</sup>など、木材の寸法安定性の向上を主な目的とした化学修飾が報告されている。

また、化学修飾を伴う処理では、耐朽性を始めとする生物劣化耐久性の向上が報告されている<sup>2,7-3,0)</sup>。

### 1.3 表面硬度の改善を目的とした圧縮処理に関する既往の研究

横方向に大きな圧縮変形を与えることによって、木材の硬度は著しく向上する<sup>3,1, 3,2)</sup>が、圧縮した組織は水分の吸脱着に伴って顕著に回復する<sup>3,3-3,5)</sup>。したがって、圧縮変形を固定するか、あるいはその回復を抑制するための処理が必要である。その一つの方法として、樹脂処理がある。例えば、1.2で述べたフェノール樹脂を単板に含浸後、高温高圧下で積層接着したImpreg<sup>3)</sup>や、素材を用いた研究例としては後藤らの一連の研究<sup>3)</sup>を挙げることができる。また、近年では、スギなどの軟質材の表面に低分子量フェノール樹脂を含浸後、表面付近を中心に圧縮変形を与え、変形の固定を計る研究が、井上らによってなされている<sup>3,6-3,8)</sup>。さらに、井上らはメラミン樹脂による固定<sup>3,9)</sup>やホルマール化による固定<sup>4,0)</sup>についても報告している。

樹脂や化学修飾を用いずに、高温高圧下で圧縮処理することにより、圧縮変形の回復を抑制する試みはSeborgらによってなされ、Staypakと名付けられた<sup>4,1)</sup>。斉藤も高温処理によって、変形の回復が抑制されることを認めている<sup>4,2)</sup>。近年、井上らは高温処理および高圧水蒸気処理を行うことにより変形の固定を試み、高圧水蒸気処理の方が効率的で、かつ、強度の低下や材色変化も少ない処理方法であることを明らかにした<sup>4,3, 4,4)</sup>。

著者は、圧縮変形を熱ロールプレスによって与えることを試みたが<sup>3,2)</sup>、これは、装置が簡易であること、連続的な作業ができることなどの理由による。同様な考えに基づいて、ロールあるいはベルトによって連続的な圧縮処理を行う装置は、過去にいくつか考案されている<sup>4,5-4,8)</sup>。いずれの方法でも、圧縮時に熱を与え木材表面を軟化させることにより、いくらかの回復抑制を試みているが、満足できる結果は得られていない。

### 1.4 本論文の目的および内容

本論文は、以上のように数多くある既往の研究成果に立脚した上で、できるだけ簡便な処理によって、木材、特にスギ等の軟質針葉樹材に耐久性ある寸法安定性を付与し、また、

その表面硬度を改善することを目的とする。したがって、まず最初に樹脂の選択を行ったが、その際に用いる樹脂はすべて水溶性に限った。さらに、付与される寸法安定性や硬度の他、処理に伴う材色の変化、触媒添加後の可使時間、木材試験片からの溶脱の程度なども選択の基準として重視した。以下に各章ごとの内容について、その概略を述べる。

第2章では、種々のアミノ系水溶性樹脂の中から、グリオキザール樹脂を選択した経緯について述べるとともに、グリオキザール樹脂の構成成分であるホルムアルデヒドのモル比と付与される寸法安定性との関係についての考察を行った。

第3章では、さらに高い寸法安定性の付与と樹脂の不溶化の促進、溶脱の抑制を目的として、グリオキザール樹脂にグリコールを始めとする多価アルコールを加え、その混合溶液で木材試験片を処理したときの薬剤の溶脱率や付与される寸法安定性について述べる。

第4章では、処理温度やグリコールの混合比を変えて調製したグリオキザール樹脂処理木材を供試して、その耐候性を評価するために2年間にわたる屋外暴露試験を行った結果について、寸法安定性の変化を中心に考察する。また、煮沸や乾湿繰り返しなどの人工的な溶脱促進試験を行った試験片についても、その寸法安定性の変化を求め、屋外暴露試験との関係について検討した。

第5章では、グリオキザール樹脂処理に伴う強度性能の変化について、およびグリコールの混合や処理温度が強度性能に及ぼす影響について考察する。

第6章では、木材表面の硬度の改善を目的として、熱ロールプレスによる圧縮処理と、グリオキザール樹脂処理によって圧縮変形を固定する技術について述べる。



2.1 はじめに

木材への寸法安定性の付与および表面硬度の改善を主な目的として、アミノ系水溶性樹脂注入による木材の改質を試みた。従来、木材の樹脂処理は、スチレンやメタクリル酸メチルなどビニル系のモノマーを加圧注入後、木材中で重合させることによって製造されるWPCやロータリー単板にフェノール樹脂を浸漬により含浸した後、高温高压下で積層接着および圧縮して得られるCompregが一般的であった。しかし、前者では、樹脂液が可燃性で引火等の危険性があり、また、加熱重合時には樹脂液の噴き出しを押さえるためのラッピングや、厳密な材温の管理が必要であるなど、作業性に問題がある。さらに、樹脂液を保存するための冷却槽や防爆装置等の複雑な設備も必要である。技術面においても、重量増加率の調整が難しいことや、樹種によっては含まれる成分のために重合阻害が生じることなど、多くの問題を含んでいる。一方、後者ではフェノール樹脂による着色や変退色が著しいことが最大の欠点であるが、現在では一部に、変色の少ないフェノール樹脂処理木材の開発も進められている<sup>5)3)</sup>。

著者はビニル系のモノマーやフェノール樹脂に代わって、無色あるいは淡色のアミノ系の水溶性樹脂を用いることを提案した<sup>4)9, 5)0)</sup>が、これらの水溶性樹脂を用いた処理では、水で樹脂溶液を希釈することにより、任意の重量増加率を木材に付与することができる、材色変化が少ない、縮合反応により不溶化するので樹種を選ばない、さらには、引火等の危険性がないなど、数多くの利点を挙げることができる。

本章では、まず、2.2において、グリオキザール樹脂やメラミン樹脂、尿素樹脂など、種々のアミノ系水溶性樹脂で処理した試験片の諸性能について述べる。続いて、2.3では、ホルムアルデヒドのモル比が異なる一連のグリオキザール樹脂を用いて処理を行い、試験片に付与される性能とホルムアルデヒドのモル比との関係について考察する。

2.2 アミノ系水溶性樹脂処理による木材の改質

2.2.1 材料

2.2.1.1 供試木材

スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)およびヒノキ(*Chamaecyparis obtusa* Endl.)の辺材を供試木材として、寸法安定性の評価および樹脂の溶脱試験には、気乾状態で27mm

(接線方向、T)×27mm(放射方向、R)×5mm(繊維方向、L)に切削加工し、105℃で24時間乾燥した木口面試験片を1試験条件当たり5体用いた。また、樹脂の注入性については、繊維方向の長さが8cmで、同様の木口面形状を持つ試験片を用い、注入前にその両木口面をエポキシ樹脂でシールした。硬さ試験に供する試験片は、JIS Z 2101に準拠した形状で、両木口面はシールを行わなかった。

2.2.1.2 樹脂溶液および触媒

試験に供した樹脂溶液は、大日本インキ化学工業(株)から入手した7種の繊維加工用のアミノ系水溶性樹脂である。また、触媒には、25%塩化マグネシウム水溶液を用いたが、入手時の標準的な樹脂溶液の濃度<sup>5)4)</sup>および、繊維の加工時に採用されている触媒添加量<sup>5)4)</sup>を表2-1に示す。本研究においても、主にはこの表に基づいて樹脂溶液の調製を行ったが、一部の試験については、触媒添加率を減少させた。また、樹脂の濃度は蒸留水を加えることにより、9.0~36.0%(W/V)に調製した。

2.2.2 方法

2.2.2.1 樹脂処理

木口面試験片は全乾状態で、その重量およびT、R方向の寸法の測定を行った後、減圧法により樹脂溶液を注入した。すなわち、試験片を入れた真空デシケータを40hPa以下の減圧下に2時間保った後、樹脂溶液をデシケータ内に導入し、さらに1時間減圧下においた。常圧下で一昼夜冷暗所に密封、保存した後、試験片を樹脂溶液の中から取り出し、送風乾燥器を用いて45℃で20時間、80℃で8時間、105℃で4時間乾燥した。続いて、150℃で3時間保持し、樹脂処理を終えた。処理後の試験片について、全乾状態での重量および寸

表 2-1 供試した樹脂とその標準的な不揮発分率、触媒添加率ならびに煮沸に伴う溶脱率

樹 脂	不揮発分率 (% , W/V) <sup>a)</sup>	MgCl <sub>2</sub> 触媒添加量 (ml) <sup>a), b)</sup>	溶脱率 (%) <sup>c)</sup>
ヘキサメチロールメラミン	7.1	2.0	19.1
トリメチロールメラミン	8.0	2.0	22.4
ジメチロール尿素	7.0	3.0	28.0
ジメトキシメチル尿素	4.0	3.0	23.0
ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素	3.7	3.0	27.6
ジメチロールエチレン尿素	4.5	2.0	10.0
ジメチロールプロピレン尿素	4.3	3.0	93.1

a) 河波英二私信

b) 25%水溶液にしたとき、樹脂溶液100mlに対する使用量

c) ヒノキ辺材試験片での結果



法の測定を行い、重量増加率およびバルキング率を算出した。なお、バルキング率は、処理に伴う木口面積の増加率で示した。

一方、注入性を評価するためには加圧注入法を採用した。加圧注入缶を用いて、まず40 hPa以下の減圧下で2時間保った後、ヘキサメチロールメラミン、ジメトキシメチル尿素、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素樹脂溶液ならびに蒸留水を缶内に導入し、さらに、0.98MPaで0～2時間加圧した。試験片表面に付着した樹脂溶液を軽く拭き取った後、重量の測定を行い、(2-1)式および(2-2)式に従って、注入率を求めた。ただし、各樹脂は濃度を36%に調製した後、その樹脂溶液100mlに対して、25%塩化マグネシウム水溶液を10ml触媒として添加し、注入液とした。

$$\text{注入率 (\%)} = \frac{\text{実際の注入量 (g)}}{\text{理論最大注入量 (g)}} \times 100 \quad (2-1)$$

$$\text{理論最大注入量 (g)} = \left(1 - \frac{W_0}{V_w \cdot \rho_w}\right) V_w \cdot \rho_L \quad (2-2)$$

ここで、 $W_0$ は注入前の試験片の全乾比重、 $V_w$ は注入後の試験片の体積、 $\rho_w$ は真比重（ここでは1.5とした）、 $\rho_L$ は樹脂溶液の比重である。

硬さ試験に供する試験片については、加圧時間を2時間とした以外は、注入性試験と同様の条件で注入を終え、送風乾燥器を用いて、45℃で30時間、80℃および105℃でそれぞれ12時間、さらに120℃あるいは150℃で3時間という条件で樹脂処理を行った。

#### 2.2.2.2 樹脂の溶脱試験

樹脂処理を終えた木口面試験片および無処理試験片を十分量の熱水中に入れ、3時間抽出を行い、(2-3)式<sup>5.6)</sup>に従って樹脂の溶脱率を求めた。

$$\text{溶脱率 (\%)} = \left\{1 - \frac{W_2 - (1 - m/100) W_0}{(W_1 - W_0) \times (1 - c/100)}\right\} \times 100 \quad (2-3)$$

ここで、 $W_0$ 、 $W_1$ 、 $W_2$ はそれぞれ、樹脂処理前、樹脂処理後および熱水抽出後の試験片の全乾重量、 $m$ は無処理試験片の熱水抽出成分量(%)、また、 $c$ は注入液の不揮発成分中で塩化マグネシウム触媒が占める割合(%)を示す。

#### 2.2.2.3 寸法安定性および吸湿性の評価

樹脂処理を終えた木口面試験片および無処理試験片の調湿は、20℃の恒温室内に置かれた酒石酸ナトリウム飽和水溶液を入れたデシケータ中で、試験片を90日間静置することにより行った。調湿に伴う木口面積の増加率を膨潤率とし、また、平衡含水率を以て吸湿性を評価した。なお、このときのデシケータ中の相対湿度は92%である<sup>5.6)</sup>。

#### 2.2.2.4 硬さ試験

ヘキサメチロールメラミン、ジメトキシメチル尿素、およびジメチロールジヒドロキシエチレン尿素で処理した試験片については、20℃で相対湿度が65%の条件下において2週間調湿した後、JIS Z 2101に準拠して、ブリネル硬さを測定した。

### 2.2.3 結果と考察

#### 2.2.3.1 樹脂の溶脱率

煮沸試験に伴う樹脂の溶脱率を表 2-1に示す。煮沸に伴い溶脱するのは、木材の熱水抽出成分、触媒として添加した塩化マグネシウム、未反応の樹脂、および縮合することによって一旦不溶化した樹脂が加水分解を受けて可溶化した成分などであると考えられる。3時間の煮沸試験において、塩化マグネシウム触媒はほぼその全量が溶脱する<sup>5.1)</sup>。また、樹脂処理試験片にも無処理試験片と同率の抽出成分が含まれているという仮定のもとで、煮沸に伴う触媒および抽出成分の溶脱は、溶脱率に含めないよう、(2-3)式を採用した。したがって、(2-3)式で得られる溶脱率は、未反応の樹脂および加水分解により可溶化する樹脂の両者である。当煮沸試験の実施は、主に前者による溶脱を評価することを目的としているが、この両者を定量的に区分することは極めて困難である。

しかし、樹脂の不溶化が進行している試験片では、煮沸時間が3時間までは樹脂はほとんど溶脱しないが、3時間を越えると加水分解によると推察される樹脂の溶脱が生じること<sup>5.7)</sup>、その一方で、ポリエチレングリコールのような水に可溶な物質でも、煮沸処理によってその全量を溶脱させるためには、少なくとも2時間の処理が必要であったこと<sup>5.7)</sup>から、試験片内に残存する未反応物を評価するための簡易な方法として、3時間の煮沸処理を採用した。したがって、3時間の煮沸処理では、未反応物はそのほとんどが溶脱するとともに、加水分解を受け易い樹脂では、それによる溶脱が含まれる。さらに、第4章では屋外暴露試験および煮沸などの人工的な溶脱促進試験を行い、樹脂の溶脱と寸法安定性との関係について検討したところ、屋外暴露試験の結果と煮沸試験のそれとは類似した傾向が認められ、それによると、3時間の煮沸処理は、屋外暴露の1年間にも満たないとい



う結果が得られた<sup>58), 59)</sup>。したがって、実用面からも、3時間煮沸によって著しく溶脱が認められる樹脂は、その耐候性能にも問題があると考えられる。このような観点から、表2-1を見ると、環状尿素樹脂であるジメチロールエチレン尿素やジメチロールプロピレン尿素は溶脱率が極めて大きく、木材試験片中で不溶化している可能性は低い。それに対して、2種のメラミン樹脂や尿素樹脂、あるいは環状尿素樹脂の中でもグリオキサール樹脂の一種である、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素は溶脱率が30%以下で、木材試験片中で不溶化していることが示唆された。また、環状尿素樹脂中でジメチロールジヒドロキシエチレン尿素のみが不溶化したことから、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素ではホルムアルデヒドに由来するメチロール基だけではなく、グリオキサールに由来する水酸基も反応に供されていることが推察された。

### 2.2.3.2 寸法安定性と吸湿性

2.2.3.1の結果に基づいて、溶脱率が概ね30%以下であった樹脂について、寸法安定性等の評価を行った。樹脂処理によって付与されるバルキング率を図2-1に示す。最も大きなバルキング率を与えたのはジメチロールジヒドロキシエチレン尿素で、最大5~6%の値が得られた。それに続いて、ジメトキシメチル尿素は4~5%のバルキング率を与えるが、2種類のメチロールメラミンやジメチロール尿素では、得られるバルキング率は3%以下であった。特に、ジメチロール尿素では重量増加率が高いときには負の値を示した。これは、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素が細胞壁中に浸透して、木材を膨潤状態に保つものに対して、ジメチロール尿素では縮合時の収縮が大きく<sup>60)</sup>、樹脂の収縮に伴って木材試験片も収縮したためであると推察される。

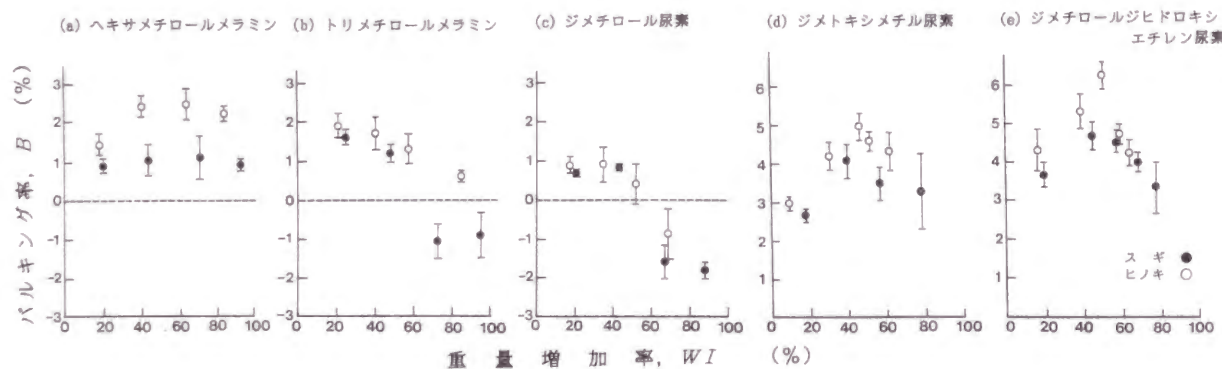


図 2-1 アミノ系樹脂で処理した試験片の重量増加率とバルキング率との関係

20℃で相対湿度が92%の条件下で平衡状態に達したときの試験片の膨潤率および含水率を図2-2および図2-3に示す。いずれの樹脂でも、処理に伴って試験片の膨潤率は低下するが、最も大きなバルキング率を与えたジメチロールジヒドロキシエチレン尿素では、その低下が最も顕著で、特に、重量増加率が低いところでも、膨潤の抑制効果が認められた。一方、その吸湿性は、図2-3に示すように極めて高く、特に、重量増加率が高い試験片でその傾向は顕著であった。これは、触媒である塩化マグネシウムの添加率が、メチロールメラミンなどの樹脂に比べて高いためであると考えられる。

ヘキサメチロールメラミンで処理した試験片では、重量増加率が高くなるに従って、膨潤率は低下した。このとき、膨潤率とバルキング率の間には明確な関係は認められないが、重量増加率の上昇とともに吸湿性が低下することから、ヘキサメチロールメラミン樹脂処理に伴う寸法安定性の発現は、吸湿性の低下によると考えられる。

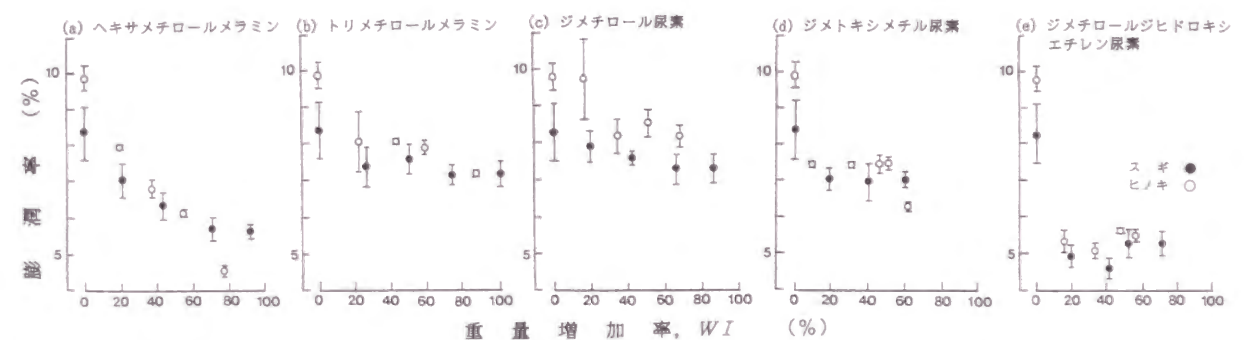


図 2-2 アミノ系樹脂で処理した試験片の重量増加率と膨潤率との関係  
膨潤率は20℃で相対湿度が92%での平衡状態において測定

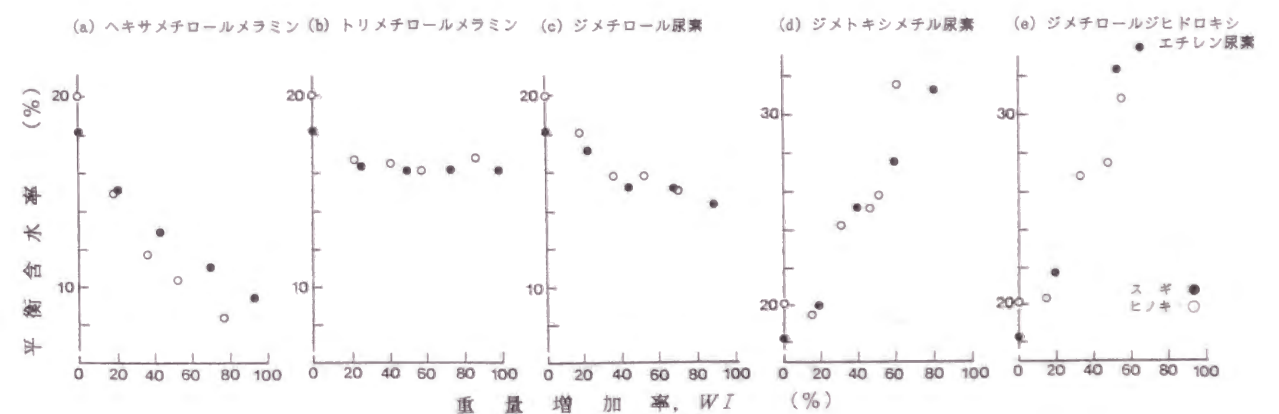


図 2-3 アミノ系樹脂で処理した試験片の重量増加率と20℃で相対湿度が92%での平衡含水率との関係

ジメチロール尿素で処理した試験片では、バルキング率が小さく、また、処理に伴う吸湿性の低下も小さいことから、寸法安定性の改善は顕著ではなかった。

以上、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素やジメトキシメチル尿素は、他のアミノ系水溶性樹脂に比べて、高いバルキング率を与え、特に前者では、比較的重量増加率が低いところでも、高い寸法安定性が得られた。しかし、繊維加工時の条件に準拠すると、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素やジメトキシメチル尿素では、塩化マグネシウム触媒の添加率が高いために、それらの処理試験片の吸湿性は極めて高くなった。吸湿性は寸法安定性や金属腐食性にも影響を及ぼすと考えられるので、これら2つの樹脂については、樹脂の濃度を36.0%に調製後、触媒添加率を変えて樹脂処理を行った。結果を図2-4に示す。触媒添加率を低くすることによって、樹脂の溶脱率は低くなった。また、処理試験片の吸湿性は直線的に低下したことから、その吸湿性は主に塩化マグネシウム触媒に依存していることが判った。さらに、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素では若干ではあるが、バルキング率が増加し、それに伴って膨潤率は低下した。

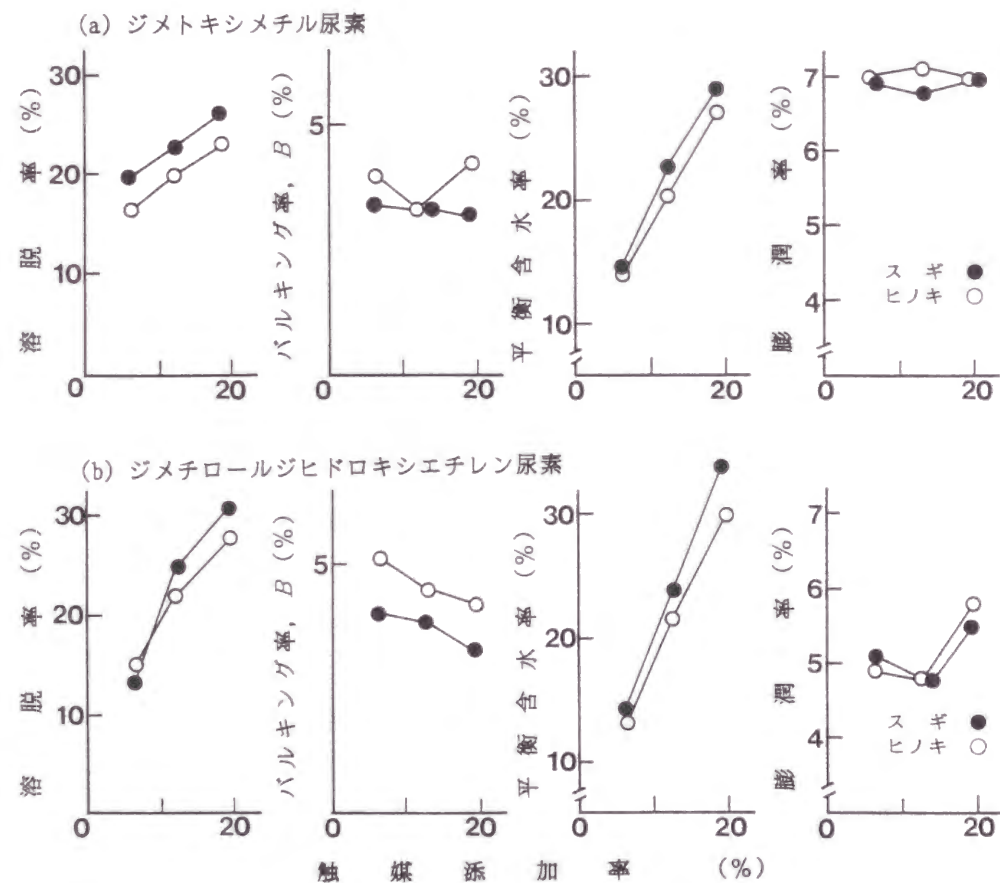


図 2-4 塩化マグネシウム触媒の添加率が、ジメトキシメチル尿素およびジメチロールジヒドロキシエチレン尿素樹脂処理材の諸性能に及ぼす影響  
膨潤率および含水率は相対湿度が92%での平衡状態において測定

### 2.2.3.3 注入性

注入試験の結果を図2-5に示す。ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素は蒸留水の注入率には及ばないが、ヘキサメチロールメラミンと比較すると、明らかに高い値を示した。このような差は、前者の方が分子量が小さく、また、分子構造的にもかさが低いこと、および水溶液の粘度が低いことによると考えられる。

### 2.2.3.4 表面硬さ

表面硬さを測定した結果を表2-2に示す。ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素処理試験片は、ヘキサメチロールメラミン処理試験片に比べて、やや低い値を示すが、硬さは無処理時の2倍以上になった。また、ヘキサメチロールメラミンでは、処理温度によって表面硬さに差が認められないのに対して、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素やジメトキシメチル尿素で処理をした試験片では、処理温度を高くするほど、表面硬さは上昇した。第4章および第5章でも述べるように、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素では処理温度が高いほど、木材との、あるいは樹脂間での反応が多く生じるためと推察される。

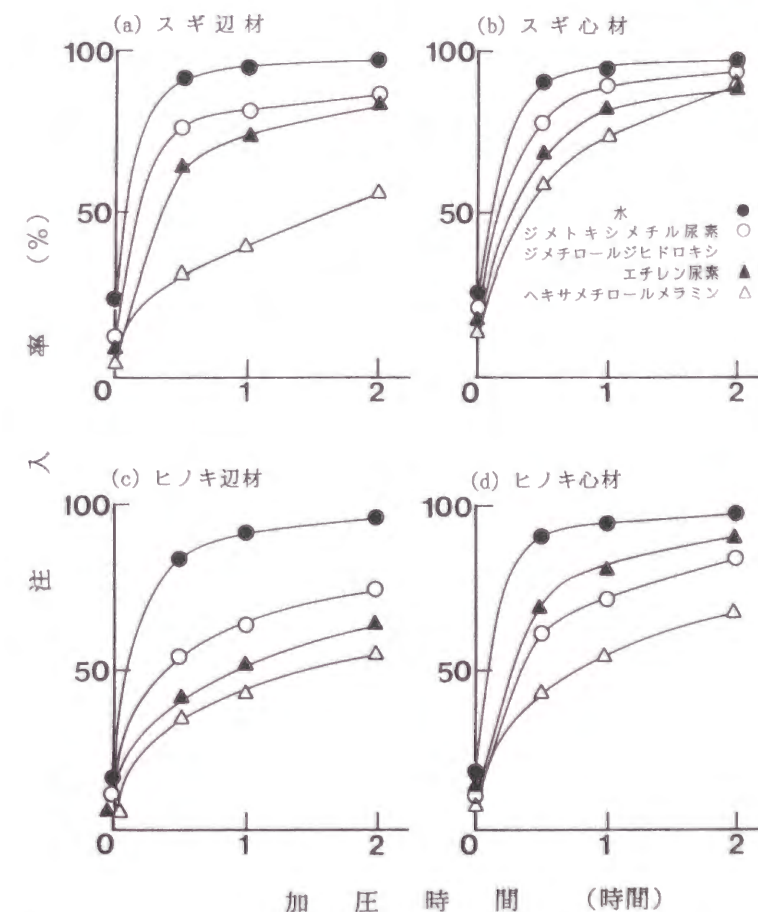


図 2-5 アミノ系樹脂水溶液の注入性 (樹脂溶液の濃度: 36.0%)



表 2-2 樹脂処理試験片のブリネル硬さ (MPa)

樹 脂	処理温度 (℃)	ス ギ		ヒ ノ キ	
		板目面	柾目面	板目面	柾目面
無 処 理	—	4.3	6.4	7.7	7.5
ヘキサメチロール メラミン	105	13.2	20.7	21.1	17.4
	120	12.7	21.5	20.2	17.2
	150	14.3	21.1	21.1	18.1
ジメトキシメチル尿素	105	8.5	16.8	16.9	14.7
	120	13.7	20.5	20.5	17.4
	150	13.0	20.5	20.8	18.0
ジメチロールジヒドロ キシエチレン尿素	105	8.8	12.3	15.1	15.9
	120	11.6	15.7	19.2	21.4
	150	9.9	15.0	19.1	20.9

## 2.2.4 本節の要約

スギ・ヒノキ辺材試験片を種々のアミノ系水溶性樹脂で処理し、煮沸による溶脱率、寸法安定性などについて検討した。その結果、グリオキザール樹脂の一種であるジメチロールジヒドロキシエチレン尿素は、

- (1) 他の環状尿素樹脂に比べて溶脱率が低い。
- (2) メラミン樹脂や尿素樹脂に比べて、大きなバルキング率を与え、その結果、高い寸法安定性を付与する。
- (3) 特に、重量増加率が低いときにも高い寸法安定性が得られる。
- (4) メラミン樹脂に比べて注入性は良好である。
- (5) 硬さの改善にも有効で、無処理試験片の約 2 倍の硬度が得られる。

さらに、本論文では割愛したが、

- (6) 触媒添加後の可使時間が極めて長く、常温での保存が可能である<sup>49)</sup>。

したがって、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素は、寸法安定性や硬さの改善を目的とした加圧注入薬液として、必要とされる条件を満たしている。

## 2.3 グリオキザール樹脂処理による木材の改質

2.2で用いたジメチロールジヒドロキシエチレン尿素は、合成時の尿素、グリオキザールおよびホルムアルデヒドのモル比が 1 : 1 : 2.5 のグリオキザール樹脂である。反応性や木材試験片に付与できる寸法安定性は、そのモル比によって、特に、反応性が高いホルムアルデヒドのモル比によって異なることが予想される。そこで、本節ではスギおよびヒノキ辺材試験片を、樹脂合成時のホルムアルデヒドの配合モル比が異なる 4 種類のグリオキザール樹脂で処理し、ホルムアルデヒドのモル比が樹脂の溶脱率や寸法安定性に及ぼす影響について検討した。

### 2.3.1 材料

#### 2.3.1.1 供試木材

スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)およびヒノキ(*Chamaecyparis obtusa* Endl.)の辺材を供試木材として、気乾状態で27mm(T)×27mm(R)×5mm(L)に切削加工し、105℃で24時間乾燥した木口面試験片を1試験条件当たり5体用いた。

#### 2.3.1.2 樹脂溶液および触媒

試験に供した樹脂は、表 2-3に示すように合成時のホルムアルデヒドの配合モル比が異なる 4 種類のグリオキザール樹脂水溶液で、大日本インキ化学工業(株)から入手した。グリオキザール樹脂は図 2-6に示すとおり、尿素 1 分子とグリオキザール 1 分子により、環状構造を形成しているが、入手時にはいずれの樹脂でもほとんどが、1 分子当たり 1 つの環状構造を持つ単量体で存在している<sup>49)</sup>。触媒としては塩化マグネシウムを用いたが、樹脂の不揮発成分に対して、重量比で0.8~19.3%添加した。

表 2-3 供試したグリオキザール樹脂合成時の配合モル比

記 号	モ ル 比		
	尿 素	グリオキザール	ホルムアルデヒド
a	1. 0	1. 0	2. 5
b	1. 0	1. 0	2. 1
c	1. 0	1. 0	1. 5
d	1. 0	1. 0	1. 0

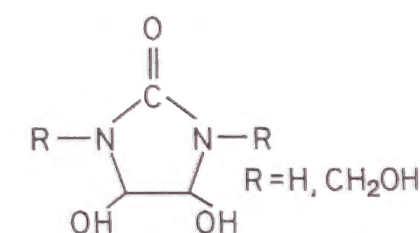


図 2-6 グリオキザール樹脂の構造式

#### 2.3.2 方法

樹脂溶液中に試験片を沈め、加圧注入缶を用いて約40hPaの減圧下で1時間、続いて、約0.98MPaの加圧下で1時間という条件で注入処理を行った。1昼夜常圧下に置いた後、送風乾燥器を用いて2.2と同様の条件で、試験片の乾燥および樹脂処理を終えた。また、樹脂の溶脱試験、寸法安定性および吸湿性の評価はすべて、前節の方法と同様であった。



ただし、寸法安定性および吸湿性は、(2-4)および(2-5)式より求めた抗膨潤能 (anti-swelling efficiency, ASE) および抗吸湿能 (moisture excluding efficiency, MEE) によって評価した。

$$ASE (\%) = \frac{S_u - S_t}{S_u} \times 100 \quad (2-4)$$

$$MEE (\%) = \frac{U_u - U_t}{U_u} \times 100 \quad (2-5)$$

ただし、 $S_u$ 、 $S_t$ はそれぞれ、無処理および処理試験片の20℃で相対湿度が92%での木口面積の膨潤率で、 $U_u$ 、 $U_t$ はそのときの無処理および処理試験片の平衡含水率である。

### 2.3.3 結果と考察

#### 2.3.3.1 触媒添加率と溶脱率

4種のグリオキザール樹脂の触媒添加率と溶脱率との関係を図2-7に示す。ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂ほど溶脱率は少なく、特に、触媒添加率が少ないときにその差は顕著であった。すなわち、ホルムアルデヒドのモル比が最も高い樹脂aでは、触媒添加率を3.2~6.4%としたとき、溶脱率は極小値を示すのに対して、樹脂bおよびcでは、触媒添加率を少なくするに従って溶脱率は増加し、触媒添加率を6.4%以下にしたときには、極めて高い値を示した。また、樹脂dではいずれの条件でも、50%あるいはそれ以上の値を示した。なお、図2-7は樹脂の濃度を36.0%としたときの結果であるが、いずれの濃度においても同様の傾向が認められた。

触媒添加率と溶脱率との関連について検討するために、樹脂aに対して塩化マグネシウム触媒を3.2~19.3%添加し、濃度を36%に調製した樹脂溶液を、セルロースろ紙およびガラス繊維ろ紙に含浸し、木材試験片と同様の溶脱試験を行った。結果を図2-8に示す。セルロースろ紙での結果は、図2-7に示した木材試験片の結果とほぼ一致したが、ガラス繊維ろ紙では、両者より高い溶脱率を示した。ガラス繊維ろ紙は反応基を持たないので、溶脱せずに残存する樹脂は、自己縮合により不溶化していると考えられる。また、ガラス繊維ろ紙とセルロースろ紙との差は、セルロースとの縮合により不溶化する樹脂の割合を示している。触媒添加率を3.2%にしたときには、ガラス繊維ろ紙では溶脱率が顕著に大きくなり、樹脂は主にセルロースと縮合することにより不溶化すると推察される。

Frickらは、種々の環状尿素樹脂で処理した木綿セルロースについて、含有する窒素と

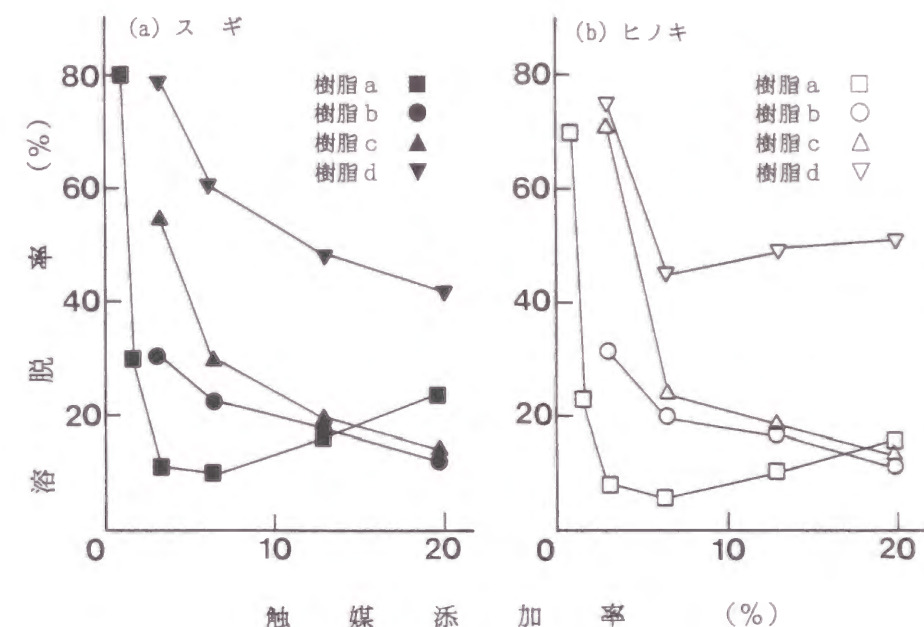


図 2-7 ホルムアルデヒドのモル比が異なるグリオキザール樹脂における触媒添加率と溶脱率との関係

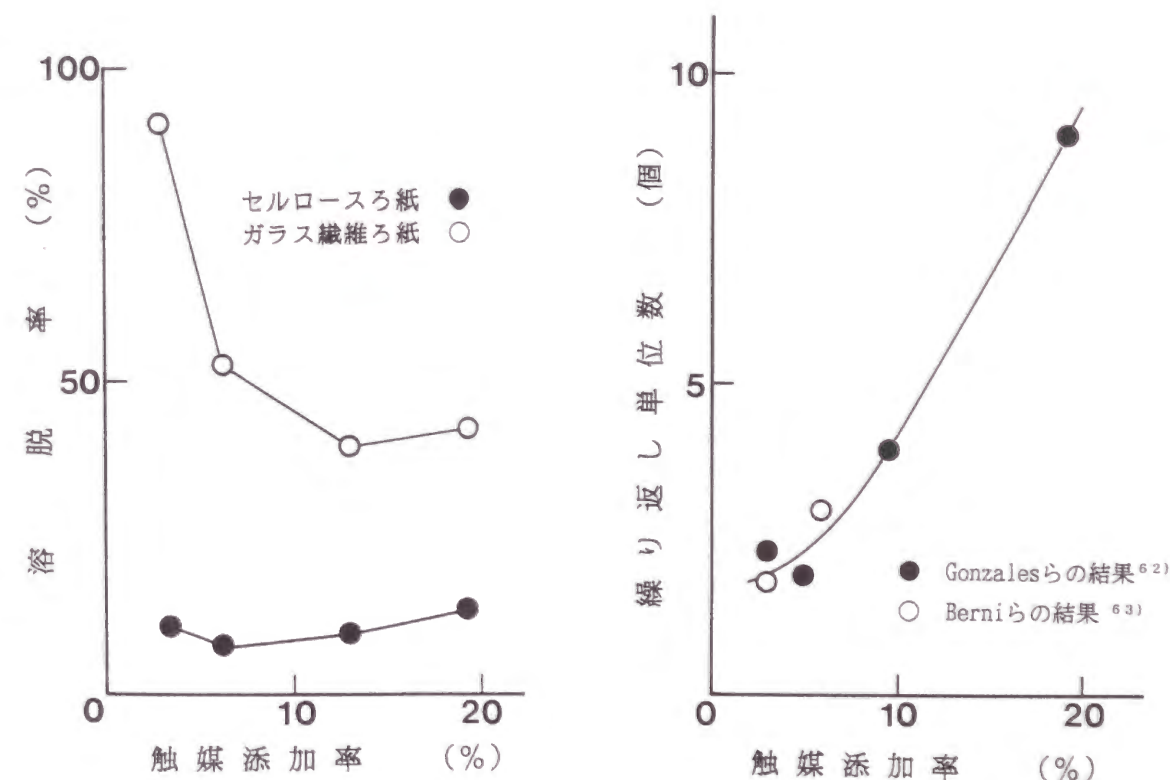


図 2-8 セルロースろ紙およびガラス繊維ろ紙に処理したときの触媒添加率と樹脂の溶脱率との関係

図 2-9 触媒添加率とジメチロールジヒドロキシエチレン尿素の繰返し単位数との関係

その酸加水分解で発生するホルムアルデヒドのモル比から、セルロース間に存在する環状尿素の繰り返し数を求めている<sup>6.1)</sup>。この方法に従って、Gonzalesら<sup>6.2, 6.3)</sup>の分析結果から求めた、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素の繰り返し単位数と塩化マグネシウム触媒の添加率との関係を図2-9に示す。触媒添加率を低くすると繰り返し単位数は明らかに減少し、触媒添加率が低いときには、樹脂の不溶化は主に、セルロースと反応することによって生じるという上述の推察を支持している。

### 2.3.3.2 触媒添加率と寸法安定性

触媒添加率とバルキング率との関係を図2-10に示し、*MEE*との関係を図2-11に示す。樹脂aについては、2.2で報告したとおりであるが、他の樹脂でも、触媒添加率が減少するに従って、バルキング率は増加した。一方、吸湿性は顕著に低下し、触媒添加率が19.3～6.4%の範囲内では、*MEE*との間に直線関係が得られた。

触媒添加率と*ASE*との関係を図2-12に示す。*ASE*は触媒添加率が減少すると増加する傾向を示したが、これは、主にバルキング率の増加と吸湿性の低下によって得られた結果であると考えられる。

### 2.3.3.3 樹脂溶液の濃度、ホルムアルデヒドのモル比と寸法安定性

溶脱率が高い樹脂dを除く3種類の樹脂に対して、塩化マグネシウム触媒を6.4%添加し、樹脂溶液の濃度と付与される諸性能との関係について検討した。

樹脂溶液の濃度と重量増加率との関係を図2-13に示す。重量増加率と濃度との間には直線的な関係があるが、その傾きは樹脂によって異なり、ホルムアルデヒドのモル比が低く、メチロール基の少ない樹脂ほど大きな値を得た。

Gonzalesら<sup>6.2)</sup>およびStevensら<sup>6.4)</sup>はセルロースと環状尿素樹脂との反応について、木綿セルロースを供試材料として、樹脂処理前後の赤外分析を行うことにより検討した。それらによると、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素では、メチロール基およびグリオキザールに由来する水酸基ともにセルロースの水酸基と反応するが、前者の方が後者に比べ、反応性は著しく高い。また、ジヒドロキシエチレン尿素の反応性は、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素に比べてはるかに低い。さらに、Shinら<sup>6.5)</sup>は、環状尿素樹脂中のメチロール基同士は、縮合によりメチレン結合で結ばれるとしている。

これらのことより、同一の濃度で比較したとき、ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂ほど重量増加率が低くなったのは、反応性が高く、縮合により水およびホルムアルデヒドがより多く放出された結果であると推察される。

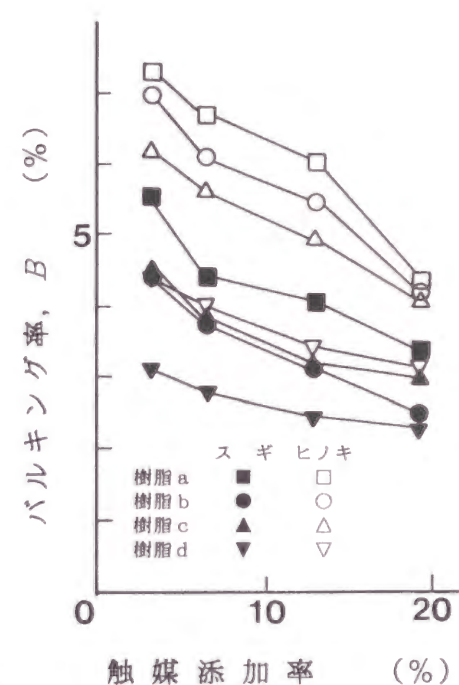


図 2-10 ホルムアルデヒドのモル比が異なるグリオキザール樹脂における触媒添加率と処理に伴うバルキング率との関係

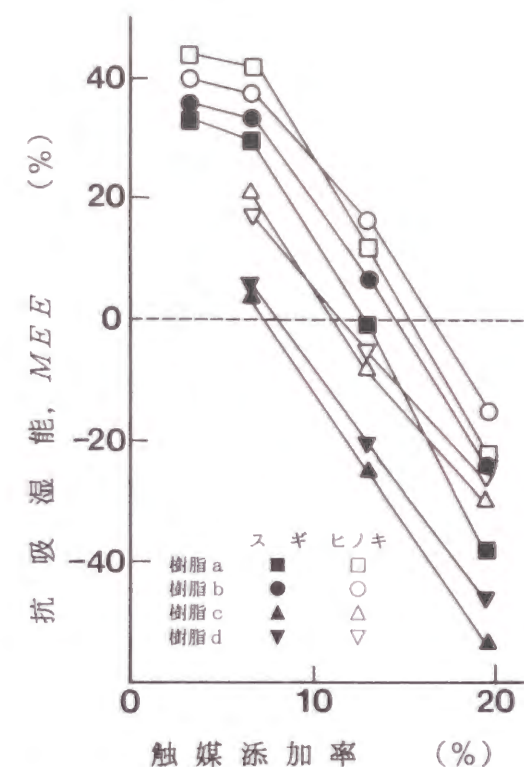


図 2-11 ホルムアルデヒドのモル比が異なるグリオキザール樹脂における触媒添加率と処理試験片の抗吸湿能との関係

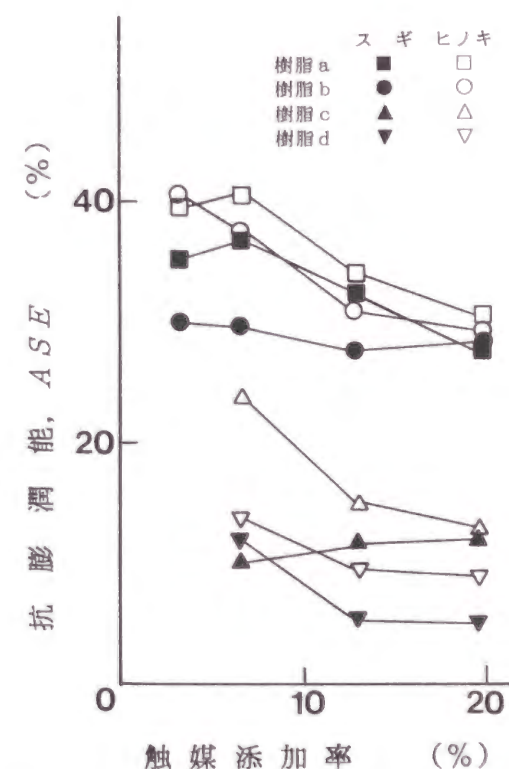


図 2-12 ホルムアルデヒドのモル比が異なるグリオキザール樹脂における触媒添加率と処理試験片の抗膨潤能との関係

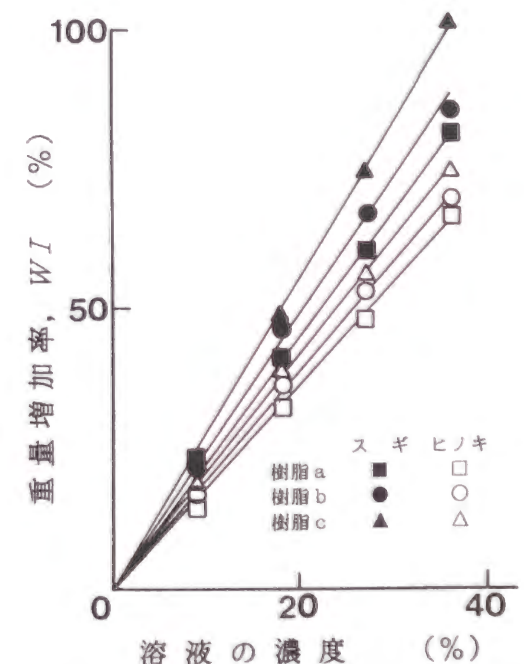


図 2-13 ホルムアルデヒドのモル比が異なるグリオキザール樹脂における樹脂溶液の濃度と重量増加率との関係



樹脂溶液の濃度とバルキング率, *MEE* ならびに *ASE* との関係を図 2-14～図 2-16 に示す。ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂ほどバルキング率は大きく, *ASE* や *MEE* も高い値を示した。これについても, ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂ほど反応性が高く, 樹脂間, あるいは木材成分との間に多くの縮合反応を生じた結果であると推察できる。また, この結果から, グリオキサール樹脂処理に伴う寸法安定性の発現は, バルキングによるところが大きいと考えられる。しかし, バルキング率は濃度が高くなるに従って, 大きくなるのに対して, *MEE* や *ASE* は樹脂溶液の濃度に関係なくほぼ一定値を示し, 濃度を変えたときには, バルキング率と *ASE* との関係は明確ではなかった。むしろ, 樹脂溶液の濃度との関係においては, *ASE* と *MEE* は類似した傾向を示した。樹脂溶液の濃度が低いときにも高い *MEE* が得られていること, また, 図 2-7 および 図 2-8 に示した結果から, グリオキサール樹脂はセルロースあるいは木材成分と反応し, 木材自体の吸湿性を低下させたと考えられる。後述するように図 6-5 もこのことを支持しており, グリオキサール樹脂処理による寸法安定性は, バルキングのほか, 反応に伴い吸湿性が低下することによっても得られていると推察される。

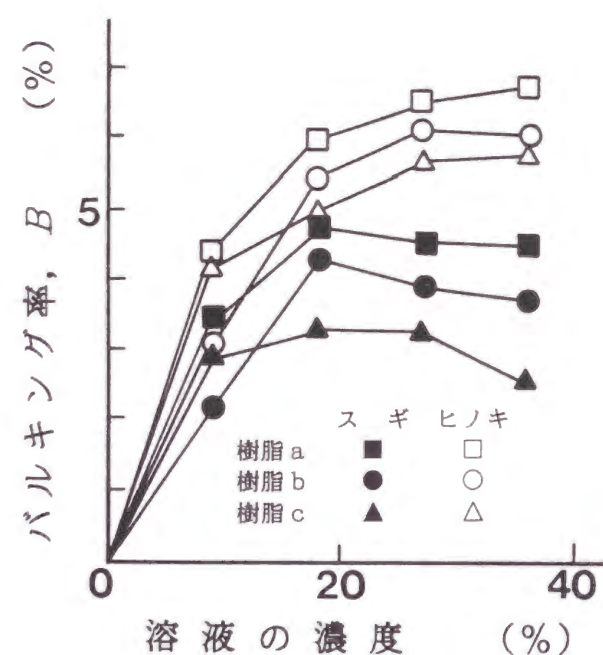


図 2-14 ホルムアルデヒドのモル比が異なるグリオキサール樹脂における樹脂溶液の濃度と処理に伴うバルキング率との関係

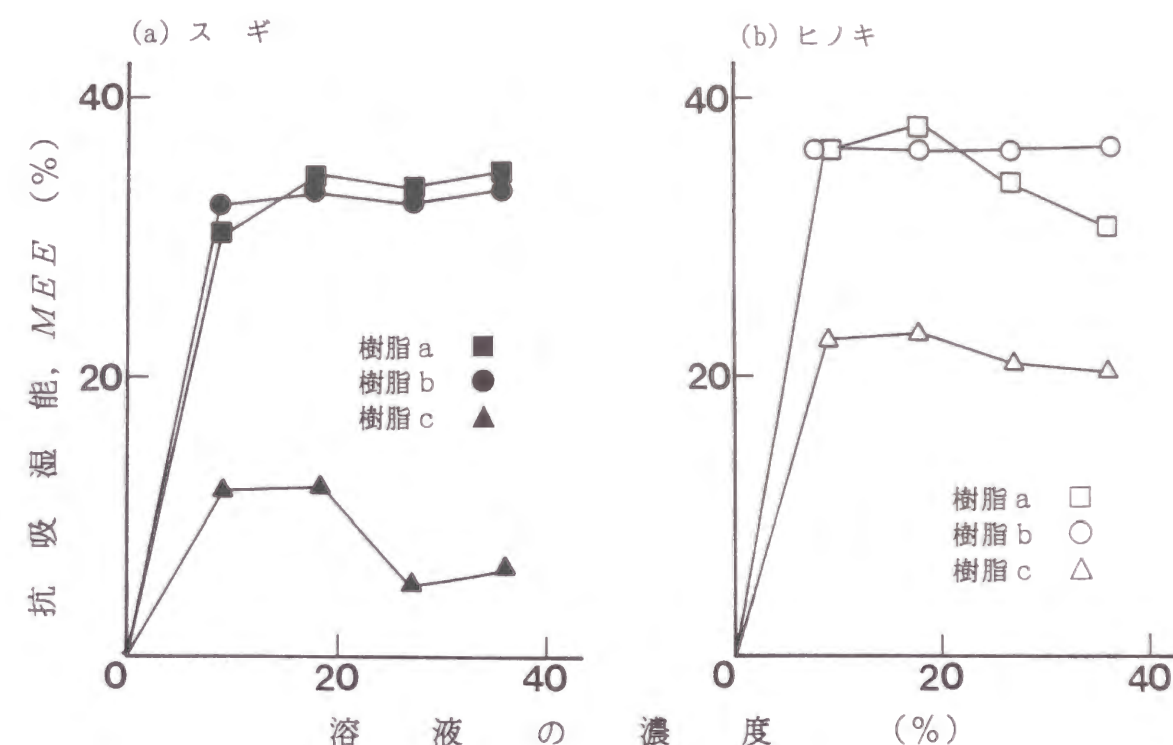


図 2-15 ホルムアルデヒドのモル比が異なるグリオキサール樹脂における樹脂溶液の濃度と抗湿能との関係

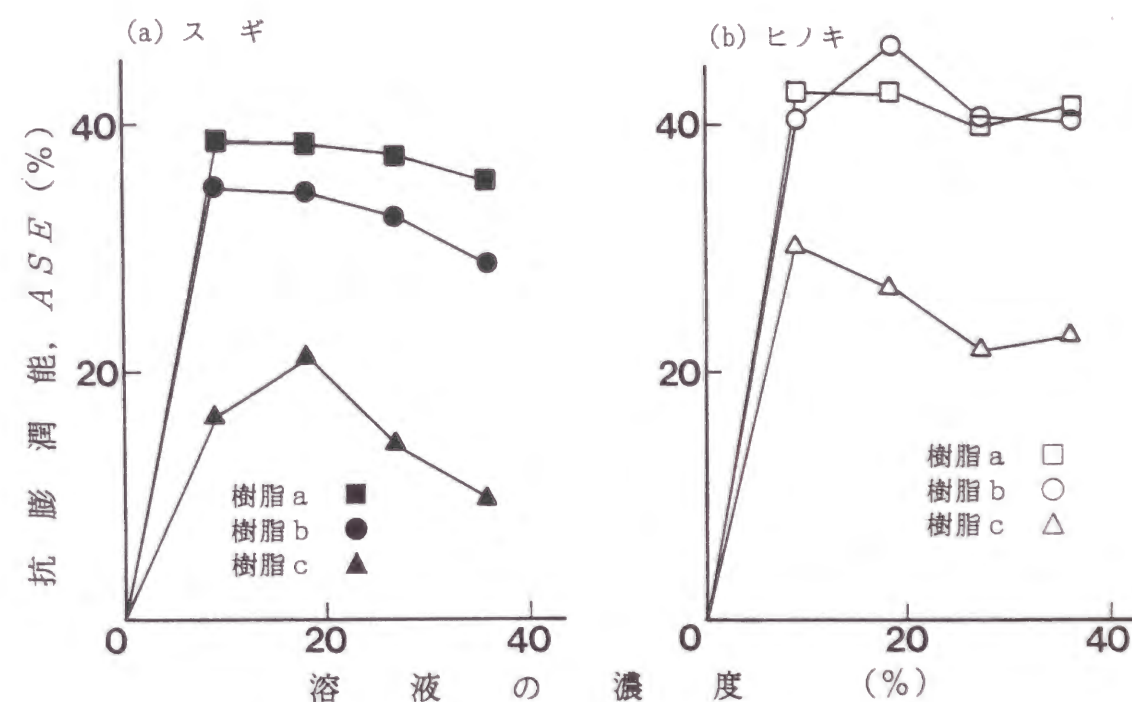


図 2-16 ホルムアルデヒドのモル比が異なるグリオキサール樹脂における樹脂溶液の濃度と抗膨潤能との関係



#### 2.3.4 本節の要約

ホルムアルデヒドのモル比が異なる一連のグリオキザール樹脂を用いて、スギおよびヒノキ辺材試験片を処理し、樹脂の溶脱率、寸法安定性等について検討した。結果の概要は以下のとおりである。

- (1) 触媒添加率を低くすることによって、*MEE* は著しく高くなり、また、バルキング率や*ASE* も若干増加した。
- (2) ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂ほど、同一濃度で処理したときに付加される重量増加率は小さくなった。また、樹脂の溶脱は少なくなり、バルキング率や*MEE*、*ASE* は大きくなった。これら一連の結果は、ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂ほど、樹脂間、あるいは木材成分との間に多くの縮合反応が生じたためであると考えられる。
- (3) 樹脂の濃度が高くなるに伴ってバルキング率は増加するが、*ASE* や*MEE* は濃度とは関係なくほぼ一定値を示した。
- (4) グリオキザール樹脂処理材の寸法安定性は、バルキングと縮合反応に伴う木材自体の吸湿性の低下によって得られると推察した。

#### 2.4 本章のまとめ

木材への耐久性ある寸法安定性の付与、およびスギ等の軟質材の表面硬度の改善を目的として、グリオキザール樹脂やメラミン樹脂、尿素樹脂などのアミノ系水溶性樹脂注入による木材の改質を試みた。煮沸処理による樹脂の溶脱率や、樹脂処理材の寸法安定性について検討した結果、環状尿素樹脂の一種であるグリオキザール樹脂は、他の環状尿素樹脂に比べて著しく溶脱率が低く、また、メラミン樹脂、尿素樹脂などに比べて、高い寸法安定性を木材に付与できることが明らかになった。さらに、グリオキザール樹脂には、樹脂溶液の濃度が低く、重量増加率が小さいときにも高い寸法安定性が得られる、注入性が良好である、触媒添加後の可使時間が長いなどの長所が認められた。

グリオキザール樹脂は尿素、グリオキザールおよびホルムアルデヒドの初期縮合物であるが、合成時のホルムアルデヒドの配合モル比が、溶脱率や寸法安定性に及ぼす影響や、樹脂溶液の濃度と寸法安定性との関係などについても検討した。その結果、ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂ほど、同一濃度で処理したときに付加される重量増加率は小さくなった。また、溶脱率は低くなり、バルキング率や*MEE*、*ASE* は大きくなった。これら一連の結果は、ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂ほど、樹脂間、あるいは木材成分

との間に多くの縮合反応が生じたためであると推察した。

樹脂溶液の濃度の上昇とともに、付与されるバルキング率は増加するのに対して、*ASE* や*MEE* はほぼ一定値を示した。また、低濃度の樹脂溶液でも高い*MEE* を与えることから、グリオキザール樹脂は木材成分と反応し、木材自体の吸湿性を低下させたと考えられる。

以上の結果からは、グリオキザール樹脂処理材の寸法安定性の発現は、主にはバルキングによるが、吸湿性の低下も一つの要因であると推察できる。

第 3 章 グリオキザール樹脂と多価アルコール類との混合による木材の寸法安定化<sup>6.6-6.8)</sup>

3.1 はじめに

前章では、メラミン樹脂や尿素樹脂など、アミノ系水溶性樹脂によって木材試験片を処理し、その溶脱率や付与される寸法安定性等について検討を行い、グリオキザール樹脂の一種であるジメチロールジヒドロキシエチレン尿素を選択した。続いて、ホルムアルデヒドのモル比が異なる一連のグリオキザール樹脂を供試して得られた樹脂処理試験片の諸性能について考察した。それによると、グリオキザール樹脂中のホルムアルデヒドのモル比によって反応性は異なり、その比が低い樹脂では煮沸に伴う溶脱が顕著に多くなった。また、その傾向は塩化マグネシウム触媒の添加率が少ないところで、特に顕著であった。付与される寸法安定性も、ホルムアルデヒドのモル比が低い樹脂ほど低くなった。

一方、樹脂中のホルムアルデヒドのモル比は、住宅内装材料などへの利用を想定したときには、最も配慮しなければならない問題であり、木材の改質処理に当たっては、ホルムアルデヒドの配合モル比が低い樹脂を使用することが要求される。

第 2 章で紹介したとおり、グリオキザール樹脂は縮合により、木綿セルロースの水酸基とエーテル結合し、また、樹脂同士ではそのメチロール基はメチレン結合で結ばれる<sup>6.2, 6.3, 6.5)</sup>。木材試験片においても、その吸湿性を低下させることから、グリオキザール樹脂は木材成分中の水酸基と縮合することが示唆された。また、木綿セルロースをグリオキザール樹脂で処理する際、添加したグリコールは反応系に取り込まれ、樹脂と共にセルロース間を架橋し、その結果、結合を安定化させるという報告がある<sup>6.9, 7.0)</sup>。さらに、水溶液中においてもグリオキザール樹脂のメチロール基は、アルコール性の水酸基によって容易にエーテル化することも報告されている<sup>6.9)</sup>。このように、グリオキザール樹脂はアルコール性の水酸基と縮合することが予想されたので、第 2 章で用いたホルムアルデヒドのモル比が異なる 4 種のグリオキザール樹脂に対して、種々のグリコールやグリセリン、ペンタエリトリールなどの多価アルコールを混合し、それが溶脱率や付与される寸法安定性に及ぼす効果について検討した。

まず、3.2 では、樹脂としては主に、最も反応性が高いと考えられる尿素、グリオキザールおよびホルムアルデヒドのモル比が 1 : 1 : 2.5 のグリオキザール樹脂 a を用い、それに対して、種々のグリコールや 3 価あるいは 4 価の多価アルコールを混合し、多価アルコールの種類と溶脱率、および付与される寸法安定性との関係について考察する。続いて、

3.3 では、3.2 において寸法安定性の付与に最も効果が認められたジプロピレングリコール (DPG) を、ホルムアルデヒドのモル比が異なる 4 種のグリオキザール樹脂に混合し、試験片に付与される寸法安定性を始めとする種々の性能について検討する。さらに、その結果から導かれるグリオキザール樹脂処理試験片の寸法安定性発現の機構について考察する。

3.2 混合に供する多価アルコールと溶脱率および寸法安定性との関係

3.2.1 材料と方法

3.2.1.1 材料

(a) 供試木材

スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) およびヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* Endl.) の辺材を供試木材として、気乾状態で 27mm(T) × 27mm(R) × 5mm(L) に切削加工し、105℃で 24 時間乾燥した木口面試験片を 1 試験条件当たり 5 体用いた。

(b) 樹脂溶液および触媒

試験に供した樹脂は、前章の表 2-3 に示したホルムアルデヒドのモル比が異なる 4 種類のグリオキザール樹脂である。用いた多価アルコールは表 3-1 に示すとおりで、樹脂の不揮発成分に対して、重量比で 100 : 0 ~ 40 : 60 混合した。また、触媒としては塩化マグネシウムを、樹脂および多価アルコールの不揮発成分に対して重量比で 6.4% 添加した。濃度は蒸留水を加えることにより、36.0% (w/v) に調製した。

表 3-1 供試した多価アルコール

多価アルコール	分子量	略 号
エチレングリコール	62	EG
ジエチレングリコール	106	DEG
トリエチレングリコール	150	TEG
ポリエチレングリコール # 200	200	PEG 200
ポリエチレングリコール # 400	400	PEG 400
ポリエチレングリコール # 1000	1000	PEG 1000
ポリエチレングリコール # 2000	2000	PEG 2000
プロピレングリコール	76	PG
ジプロピレングリコール	134	DPG
トリプロピレングリコール	192	TPG
ポリプロピレングリコール # 400	400	PPG 400
グリセリン	92	Glc
ペンタエリトリール	136	Pent



3.2.1.2 方法

樹脂処理，樹脂の溶脱試験，寸法安定性および吸湿性の評価はすべて，2.3.2に示した方法と同様であった。ただし，ASEの測定は20℃で相対湿度が92%の条件で吸湿させる方法以外に，樹脂の注入に用いたのと同条件で水を試験片内に加圧注入し，全乾から飽水状態に至るまでの膨潤率を求め，それを基準としてもASEを算出した。このとき，吸湿によって求めたASEを $ASE_m$ ，吸水によって求めたASEを $ASE_w$ として両者を区別した。また，飽水状態にある試験片の吸水率から，抗吸水能(reduction in water absorptivity, RWA)を求めた。なお，計算方法は前章の(2-5)式で得られるMEEと同様である。

3.2.2 結果と考察

3.2.2.1 多価アルコールの混合に伴う溶脱率の変化

(a) 混合するグリコールの種類と溶脱率

種々のグリコールをグリオキザール樹脂 a に混合したときの溶脱率を表 3-2に示す。ポリエチレングリコール #200(PEG 200)や DPG など，多くのグリコールでは，その混合によって溶脱率の低下が認められ，特に，樹脂との混合比が60：40のときに溶脱率は最小になった。そこで，樹脂 b，c ならびに d についてもPEG 200を混合した結果，表 3-3に示すように，飛躍的に溶脱率が減少し，グリコールの混合によって，樹脂は効率的に不溶化することが明らかになった。また，混合によって溶脱率の減少が認められたグリコールは，分子量が106(ジエチレングリコール，DEG)～400(PEG 400)で，樹脂の単量体の分子量に近似していることが判った。セルロースろ紙を用いて，同様の実験を行ったときには，表 3-4に示すようにエチレングリコール(EG)からPEG 2000に至るまで，いずれのグリコー

表 3-2 種々のグリコール類の混合に伴う溶脱率の変化<sup>a)</sup>

グリコール	混合比 (樹脂 a : グリコール)			
	100 : 0	80 : 20	60 : 40	40 : 60
EG	10.4	13.9	15.3	42.3
DEG		11.3	6.0	10.9
TEG		12.7	7.1	11.6
PEG 200		5.3	5.8	8.7
PEG 400		7.6	11.1	25.1
PEG 1000		17.0	31.1	-
PEG 2000		44.5	-	-
PG		13.6	16.7	-
DPG		11.6	5.9	11.8
TPG		11.5	5.6	11.8
PPG 400		38.8	37.1	-

<sup>a)</sup> ヒノキ辺材試験片での結果

表 3-3 PEG 200を混合に供したときの各樹脂の溶脱率<sup>a)</sup>

混合比 (樹脂 : PEG 200)	グリオキザール樹脂				ヘキサメチロール	ジメトキシ
	a	b	c	d	メラミン	メチル尿素
100 : 0	10.4	20.0	28.0	43.6	11.7	12.3
80 : 20	5.3	8.5	13.7	46.7	20.1	17.1
60 : 40	5.8	7.9	8.1	14.0	30.8	19.6
40 : 60	9.6	14.3	15.3	20.1	-	21.8

<sup>a)</sup> ヒノキ辺材試験片での結果

表 3-4 セルロースろ紙と木材試験片での溶脱率の相違

グリコール	混 合 比	セルロース		
	(樹脂 a : グリコール)	ろ 紙	ヒノキ辺材	スギ辺材
—	1 0 0 : 0	10.6	10.4	10.1
EG	6 0 : 4 0	5.1	15.3	20.3
PEG 200	6 0 : 4 0	6.5	5.8	5.4
PEG 2000	8 0 : 2 0	8.5	44.5	41.9
PG	6 0 : 4 0	7.1	16.7	13.2

ルの混合によっても溶脱率は減少した。このことから，木材試験片では樹脂と分子量が異なるグリコールを用いたときに溶脱率が増加したのは，浸透性の違いによって，木材中での浸透域が樹脂とグリコールとで異なったためであると推察した。

(b) グリセリンあるいはペンタエリトリトールの添加と溶脱率

グリオキザール樹脂とPEG 200との混合溶液に，グリセリンあるいはペンタエリトリトールを添加したときの薬剤の溶脱率を表 3-5および表 3-6に示す。樹脂 dを除いて，これら3価あるいは4価のアルコールの添加によって，溶脱率は一層減少した。これは，3価以上のアルコールの添加によって，反応生成物が複雑に分岐し，架橋密度の高い構造になるためと考えられる。また，これらの混合溶液をガラス繊維ろ紙に含浸させ，木材試験片と同様の加熱処理を行った後，溶脱試験を実施した結果，溶脱率は15～18%となり，樹脂単独処理をしたときに比べ，樹脂自体が不溶化することを確認した<sup>71)</sup>。

表 3-5 グリセリンの添加と溶脱率ならびに寸法安定性との関係<sup>a)</sup>

樹 脂	混 合 比 (樹脂 : PEG 200 : Glc)	溶脱率 (%)	バルキ ング率 (%)	ASE <sub>m</sub> (%)	MEE (%)
a	100 : 0 : 0	10.4	—	—	—
	60 : 40 : 0	5.8	8.90	54.5	34.0
	60 : 35 : 5	1.9	7.36	42.5	28.8
	60 : 30 : 10	1.0	7.53	43.9	31.3
	60 : 25 : 15	2.7	7.28	46.4	30.7
	60 : 20 : 20	6.5	7.00	43.7	38.2
	60 : 0 : 40	8.8	—	—	—
	80 : 0 : 20	13.0	—	—	—
b	60 : 30 : 10	2.7	—	—	—
c	60 : 30 : 10	7.0	—	—	—
d	60 : 30 : 10	29.4	—	—	—

<sup>a)</sup> ヒノキ辺材試験片での結果

表 3-6 ペンタエリトリールの添加と溶脱率ならびに寸法安定性との関係<sup>a)</sup>

樹 脂	混 合 比 (樹脂 : PEG 200 : Pent)	溶脱率 (%)	バルキ ング率 (%)	ASE <sub>m</sub> (%)	MEE (%)
a	100 : 0 : 0	10.4	—	—	—
	60 : 40 : 0	5.8	8.90	54.5	34.0
	60 : 35 : 5	1.6	7.38	44.7	32.0
	60 : 30 : 10	0.7	7.32	45.1	30.8
	60 : 25 : 15	0.9	6.55	43.3	30.5
	60 : 20 : 20	2.7	6.51	38.6	30.9
	60 : 0 : 40	7.5	—	—	—
	80 : 0 : 20	16.8	—	—	—
b	60 : 30 : 10	2.1	—	—	—
c	60 : 30 : 10	6.3	—	—	—
d	60 : 30 : 10	24.7	—	—	—

<sup>a)</sup> ヒノキ辺材試験片での結果

### 3.2.2.2 種々のグリコールの混合に伴う寸法安定性の変化

グリオキサール樹脂としてホルムアルデヒドのモル比が最も高い樹脂 a を、また、グリコールとしては、その混合に伴い溶脱率が減少した DEG, トリエチレングリコール(TEG), PEG 200, DPG およびトリプロピレングリコール(TPG)の 5 種を用いたときの、試験片のバルキング率, ASE, MEE, 重量増加率および RWA を図 3-1 に示す。この図はヒノキ辺材についての結果であるが、スギ辺材についてもほぼ同様な傾向が認められた。いずれのグリコールでも、混合することによってバルキング率は増加するが、その程度は用いたグリコール分子のかさ高さと関係がある。すなわち、エチレングリコール系では、その分子量が大きいほど高いバルキング率を与えた。また、エチレングリコール系が鎖状であるのに対して、DPG あるいは TPG は分岐構造をしており、これらはエチレングリコール系のグリコールよりも高いバルキング率を与えた。

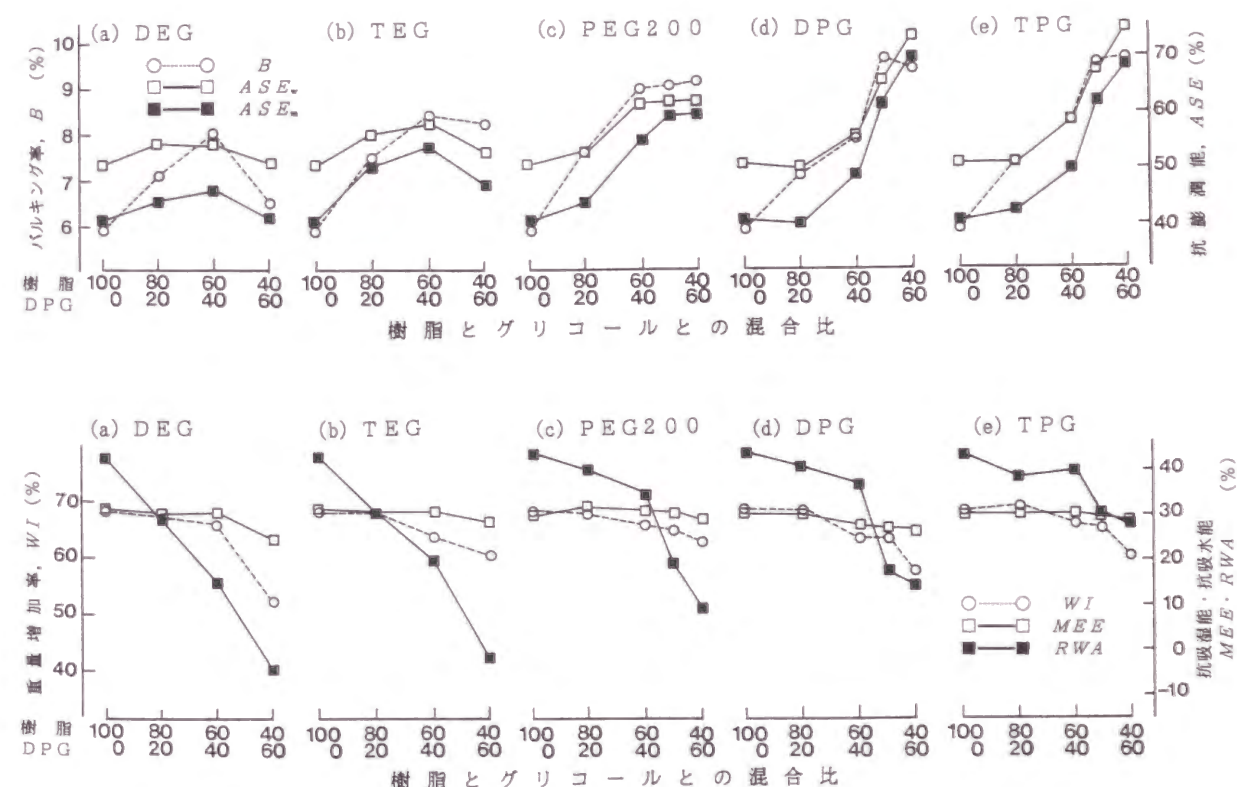


図 3-1 種々のグリコールの混合がグリオキサール樹脂処理試験片の寸法安定性ならびに吸湿性等に及ぼす影響



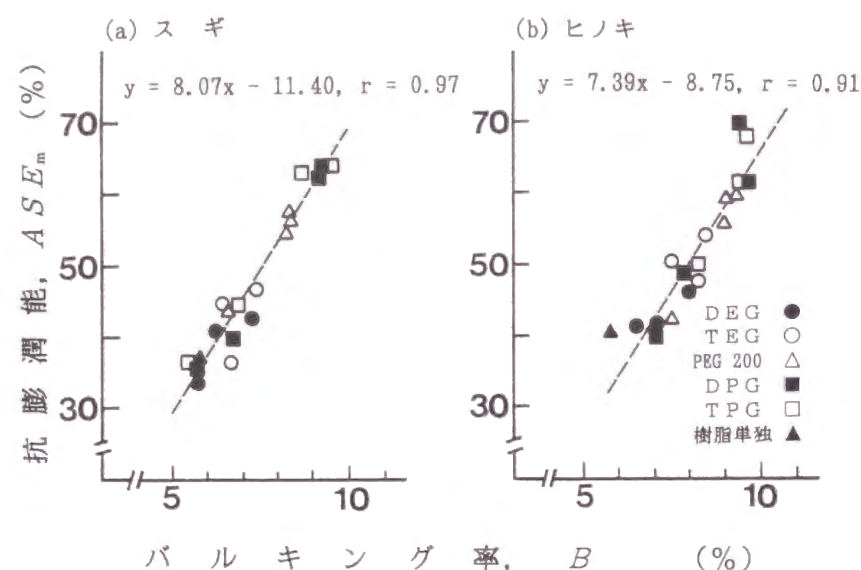


図 3-2 種々のグリコールを混合したときの試験片のバルキング率と抗膨潤能との関係  
(樹脂溶液の濃度：36.0%)

処理試験片に付与される寸法安定性は、バルキング率と同様、かさ高い分子構造をしたグリコールほど高く、分岐構造を持つDPGやTPGの混合によって、 $ASE_w$ は75%、 $ASE_m$ は70%にまで上昇した。図3-2に示すように、バルキング率とASEとの間には、高い相関係数のもとで直線関係が得られ、グリオキザール樹脂処理試験片の寸法安定性の発現には、処理に伴うバルキングが大きく起因していることが明らかになった。また、グリオキザール樹脂処理試験片の膨潤挙動で特徴的なことは、20℃で相対湿度が92%の条件で、ほぼ最大値に近い膨潤率が得られることである。その結果、 $ASE_w$ は $ASE_m$ に比べて大きな値を示したが、高含水率域での膨潤の抑制は、ホルマル化のような架橋反応を伴う処理において特徴的に見られる現象<sup>72)</sup>である。

木綿繊維においては、セルロースの水酸基の約30%がジメチロールジヒドロキシエチレン尿素と縮合し、エーテル化することが赤外分析の結果明らかになっている<sup>62)</sup>。また、Rollinsらは、環状尿素樹脂による架橋の程度と木綿セルロース繊維の形態学的な変化との関係を、電子顕微鏡で観察することにより明らかにしている<sup>73)</sup>。さらに保田は、グリオキザール樹脂処理を行った木材試験片のクリープ変形および残留ひずみが、無処理試験片に比べて著しく小さく、また、処理により損失係数が低下すること、さらには、これら一連の現象がホルマル化処理試験片と共通であることから、木材においても架橋が形成している可能性が高いことを示した<sup>74)</sup>。これらの研究結果、および2.3で述べたように、樹脂処理に伴い木材自体の吸湿性が低下すること、あるいは、高含水率域での膨潤が小さ

いことから、樹脂は木材成分と縮合し、架橋を形成している可能性が高いと思われる。

グリコールの混合比が増加するに従って、処理試験片の吸湿性は高くなった。その程度は混合に用いるグリコール自体の吸湿性と関係があり、エチレングリコール系では、分子量が小さいほど処理試験片の吸湿性は高く、また、DPGやTPGを混合した試験片の吸湿性はエチレングリコール系のグリコールを混合したときよりも低くなった。

重量増加率はグリコールの混合比が増加するにつれて、また、分子量が小さく、沸点が低いグリコールを混合したときほど小さな値を示した。これは、試験片の乾燥および加熱処理時にグリコールが蒸発し、試験片から揮散するためと考えられる。また、 $RWA$ も重量増加率と同様、グリコールの混合比が増加するにつれて減少し、その傾向は分子量の小さいグリコールを混合したときに顕著であった。重量増加率の低い試験片の方が空隙率が高いので、飽水時に測定した $RWA$ は重量増加率に比例したと考えられる。

### 3.2.2.3 グリセリンあるいはペンタエリトリールの添加が寸法安定性に及ぼす影響

グリオキザール樹脂とPEG 200との混合溶液に、グリセリンあるいはペンタエリトリールを添加したときの、バルキング率および $ASE_w$ の変化を表3-5および表3-6に示す。グリセリンあるいはペンタエリトリールの添加に伴い、バルキング率は小さくなり、その結果、寸法安定性は低下した。メラミン樹脂や尿素樹脂などでは、樹脂自体が複雑に縮合し、三次元網目化することにより不溶化すること、また、縮合が進むに従って樹脂自体が収縮することが一般的に知られているが<sup>60)</sup>、2.2.3.2でも述べたように、これらの樹脂で木材を処理した場合、樹脂の収縮に伴って木材も収縮した。バルキング率が小さくなったことから、3価あるいは4価のアルコール類の添加によって、樹脂自体の縮合が進み、三次元網目化したことが推察される。

### 3.2.3 本節の要約

種々のグリコールの混合が、樹脂の溶脱率や処理試験片の寸法安定性に及ぼす影響について検討した。さらに、グリセリンやペンタエリトリールなど3、4価の多価アルコールの添加も試みた。結果の概要は以下のとおりである。

- (1) 樹脂の単量体と近似した分子量のグリコールを混合することによって、処理試験片からの樹脂の溶脱率は減少したが、樹脂と分子量が異なるグリコールでは溶脱率が増加した。セルロースろ紙ではこのような相違は認められないことから、木材試験片での溶脱率の相違は、分子量によって、木材試験片中での浸透域が異なったためであると推察した。
- (2) かさ高い分子構造をしているグリコールの混合により、付与されるバルキング率は高



きくなり、それに伴い寸法安定性も向上した。

(3) 3 価あるいは 4 価の多価アルコールの添加により、溶脱率はさらに減少したが、付与されるバルキング率は低下し、それに伴って寸法安定性も低下した。これは、これらの多価アルコールの添加により、樹脂の三次元網目化が進んだ結果であると考えられる。

### 3.3 DPGの混合に伴う寸法安定性の変化

#### 3.3.1 材料と方法

##### 3.3.1.1 材料

##### (a) 供試木材

ヒノキ(*Chamaecyparis obtusa* Endl.)の辺材を供試木材として、気乾状態で27mm(T)×27mm(R)×5mm(L)に切削加工し、105℃で24時間乾燥した木口面試験片を1試験条件当たり6体用いた。

##### (b) 樹脂溶液および触媒

試験に供した樹脂は、前章の表2-3に示したホルムアルデヒドのモル比が異なる4種類のグリオキザール樹脂で、DPGを樹脂の不揮発成分に対して、100:0~40:60の重量比で混合した。また、触媒としては塩化マグネシウムを、樹脂およびDPGの不揮発成分に対して、重量比で6.4%添加した。濃度は蒸留水を加えることにより、9.0~36.0% (w/v) に調製した。

##### 3.3.1.2 方法

樹脂処理、樹脂の溶脱試験、寸法安定性および吸湿性の評価はすべて、3.2.1.2で述べた方法と同様であった。

#### 3.3.2 結果と考察

##### 3.3.2.1 樹脂処理により付与される重量増加率およびバルキング率

表3-7には樹脂aの重量増加率ならびにバルキング率を示し、また、表3-8には樹脂b、cおよびdのそれを示す。重量増加率はDPGの混合比が増加するに従って低下したが、その傾向はホルムアルデヒドのモル比が低い樹脂ほど顕著であった。別途に、36.0%のDPG水溶液を調製し、樹脂処理に用いたのと同様な条件で、注入および試験片の乾燥を行ったところ、約3%の重量増加率しか得られなかった。したがって、このようなDPGの混合に伴う重量増加率の低下は、処理試験片の乾燥および加熱処理時に生じるDPGの蒸発にその主たる原因があると考えられる。また、DPGの蒸発がグリオキザール樹脂により著しく抑

表 3-7 樹脂 a と DPG との混合溶液で処理した試験片の重量増加率 (W.I.), バルキング率 (B) ならびに膨潤特性

混合比 (樹脂:DPG)	濃 度 (%)	W.I. (%)	B (%)	S <sub>m</sub> <sup>a)</sup> (%)	S <sub>w</sub> <sup>b)</sup> (%)	B+S <sub>m</sub> (%)	B+S <sub>w</sub> (%)
無処理	-	0.0	0.00	8.70	11.76	8.70	11.76
100:0	9.0	15.3	3.60	5.18	5.24	8.78	8.84
	18.0	34.2	4.70	5.24	5.30	9.94	10.00
	27.0	50.5	4.92	5.40	5.91	10.32	10.83
	36.0	71.5	5.40	5.64	6.71	11.04	12.11
80:20	9.0	15.8	4.62	4.10	4.90	8.72	9.52
	8.0	34.3	6.10	4.08	5.29	10.18	11.39
	27.0	52.3	6.18	4.94	5.75	11.12	11.93
	36.0	71.6	6.10	5.26	6.24	11.36	12.34
60:40	9.0	15.8	4.69	4.16	4.30	8.85	9.99
	18.0	34.2	6.45	3.84	4.68	10.29	11.13
	27.0	53.0	7.12	4.32	4.93	11.44	12.05
	36.0	69.8	6.85	4.59	5.64	11.44	12.49
50:50	9.0	16.0	5.04	3.64	4.43	8.68	9.47
	18.0	34.7	6.93	3.73	4.36	10.66	11.29
	27.0	50.1	8.20	3.84	4.59	12.04	12.79
	36.0	62.2	8.40	3.96	4.69	12.36	13.09
40:60	9.0	15.0	5.44	3.62	4.35	9.06	9.79
	18.0	31.1	6.79	3.44	3.30	10.23	10.09
	27.0	50.5	8.61	3.21	3.70	11.82	12.31
	36.0	67.7	8.60	4.10	4.03	12.70	12.63

<sup>a)</sup> S<sub>m</sub>は20℃で相対湿度が92%で平衡に達したときの膨潤率

<sup>b)</sup> S<sub>w</sub>は室温で飽水状態での膨潤率

制されたのは、両者が反応した結果であり、ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂aで、DPGの混合比が高いときにも、その蒸発量が少ないのは、樹脂が高い反応性を持っているためと推察される。グリオキザール樹脂がグリコールと縮合反応をすること、および樹脂の反応性はメチロール基の有無によって異なること<sup>6,2)</sup>は、木綿セルロースにおいて明らかにされており<sup>6,9,70)</sup>、これらのことと、上述の木材試験片での結果はよく一致している。

一方、バルキング率は当試験で得られた重量増加率の範囲内において、極大値を持つかあるいは飽和状態に達した。また、DPGの混合比が高いほどバルキング率は大きな値を示すが、DPGの混合比との関係においても、バルキング率はほぼ飽和したと考えられる。このように、DPGの存在下で大きなバルキング率が得られたのは、木綿セルロースで認められた<sup>6,9)</sup>のと同様に、木材の細胞壁中においてもDPGと樹脂とが共縮合し、樹脂単独処理をしたときに比べて、大きな分子を構成したためと考えられる。すなわち、樹脂単独で処理を行ったときには、セルロース間に存在する樹脂の繰返し数は、図2-9に示すとおり



表3-8 樹脂 b, c および d とDPGとの混合溶液で処理した試験片の重量増加率 (W.I.), バルキング率(B)ならびに膨潤特性

樹脂:DPG	濃度 (%)	樹脂 b				樹脂 c				樹脂 d			
		W.I. (%)	B (%)	B+S <sub>m</sub> <sup>a)</sup> (%)	B+S <sub>w</sub> <sup>a)</sup> (%)	W.I. (%)	B (%)	B+S <sub>m</sub> <sup>a)</sup> (%)	B+S <sub>w</sub> <sup>a)</sup> (%)	W.I. (%)	B (%)	B+S <sub>m</sub> <sup>a)</sup> (%)	B+S <sub>w</sub> <sup>a)</sup> (%)
100:0	9.0	16.2	2.93	8.64	8.64	17.0	2.30	8.26	8.52	17.8	1.40	7.48	8.00
	18.0	34.4	3.76	9.00	9.30	35.7	3.29	9.40	9.28	36.3	2.03	8.60	9.53
	27.0	51.8	4.54	10.47	11.01	55.1	3.80	10.21	10.63	55.5	1.36	9.35	10.46
	36.0	72.2	4.93	11.08	12.09	74.2	4.12	11.05	11.12	75.2	1.01	9.33	12.30
80:20	9.0	15.4	3.57	8.45	9.05	16.2	3.30	8.68	9.57	16.8	2.49	8.01	9.36
	18.0	34.9	5.72	10.59	10.73	36.3	5.77	10.60	11.16	33.4	4.00	10.10	11.26
	27.0	50.6	6.76	11.29	12.44	49.9	5.75	10.46	11.66	51.7	4.68	10.74	12.78
	36.0	70.3	7.24	12.64	13.92	71.3	5.65	11.96	12.58	70.1	3.96	11.61	13.94
60:40	9.0	15.6	4.10	9.40	9.88	15.3	3.88	8.74	9.36	15.3	3.22	8.42	8.71
	18.0	31.8	6.67	11.10	11.09	33.2	6.59	10.84	11.75	31.4	4.19	10.07	10.45
	27.0	49.0	7.59	11.78	12.68	49.4	6.98	11.26	12.44	48.8	5.89	11.57	12.44
	36.0	65.9	7.79	12.46	13.68	67.2	7.05	12.24	13.73	65.4	5.52	12.10	12.79
50:50	9.0	14.4	4.41	9.48	10.29	15.3	4.04	8.90	9.61	14.5	3.41	8.62	8.92
	18.0	31.8	6.99	11.04	11.76	32.2	6.56	10.85	11.45	30.0	4.58	10.04	10.48
	27.0	46.5	8.12	11.72	12.82	47.6	7.73	11.66	12.73	46.3	6.16	11.72	12.36
	36.0	62.0	7.11	11.75	12.83	63.5	7.58	12.47	13.67	61.9	5.80	11.43	12.57
40:60	9.0	14.1	4.43	9.02	9.39	14.4	4.14	8.83	9.38	13.5	3.21	8.20	8.57
	18.0	30.6	6.74	10.58	10.70	30.3	6.72	11.07	11.46	26.3	4.28	9.98	10.22
	27.0	44.8	8.30	11.79	12.47	45.6	8.03	11.73	11.52	41.4	5.76	10.90	11.22
	36.0	61.8	8.63	12.62	13.46	61.7	7.09	11.52	12.35	59.2	5.36	11.19	12.09

a) S<sub>m</sub>, S<sub>w</sub>は表3-7参照

2 前後と少ないのに対して、DPGなどの多価アルコールの存在下では、樹脂のメチロール基は樹脂中の水酸基や木材成分中の水酸基と同様に、多価アルコールの水酸基とも縮合し、その結果、木材成分間に存在する分子は架橋密度が高く、かつ、分子量の大きな構造になったと考えられる。

また、バルキング率はホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂ほど、大きな値を示すが、それは上述したように、ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂の方が反応性が高く、反応生成物は分子量が大きい、かさ高い構造になったためであろうと考えられる。

### 3.3.2.2 重量増加率とASE<sub>m</sub>およびMEE との関係

各混合比における重量増加率とASE<sub>m</sub>との関係を図3-3に示す。また、MEE との関係を図3-4に示す。ASE<sub>m</sub>はホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂ほど、また、DPGの混合比が大きいほど高くなった。このような傾向は、バルキング率においても認められ、この結果から、グリオキザール樹脂処理試験片の寸法安定性には、バルキングの影響が認められるが、この点については後述する。

また、ASE<sub>m</sub>およびMEE もバルキング率と同様に、設定した範囲内において極大値を持つか、飽和状態に達するが、これらの極大値あるいは飽和点は、バルキング率の極大値よりも低い重量増加率で現れた。特に、樹脂単独処理の場合にはその傾向は顕著で、ASE<sub>m</sub>やMEE は約15%の重量増加率で極大に達した。WPCなど、木材成分との反応がない樹脂包埋処理においては、100%を越える高い重量増加率まで、その増加とともにMEE は漸増する<sup>7.5)</sup>。木材自体の吸湿性は、6.3.2.1でも述べるように、メラミン樹脂処理では変化しないが、グリオキザール樹脂処理では明らかに低下する。これらの結果は、グリオキザール樹脂処理が単なる樹脂包埋処理ではなく、木材成分との化学結合を有する処理であることを示唆している。それと同時に、重量増加率の高いところでも、処理材の吸湿性が保持されているのは、グリオキザール樹脂およびDPGが共に複数の水酸基を含んでいるためであると考えられる。

さらに、図3-3および図3-4に示すとおり、樹脂とDPGとの混合比が一定であるとき、ASE<sub>m</sub>と重量増加率との関係はMEE と重量増加率との関係に非常に類似しており、グリオキザール樹脂処理による寸法安定性の発現は、吸湿性の低下にも起因していることが示唆された。

### 3.3.2.3 重量増加率とASE<sub>w</sub>およびRWA との関係

各混合比における重量増加率とASE<sub>w</sub>との関係を図3-5に示し、RWAとの関係を図3-6



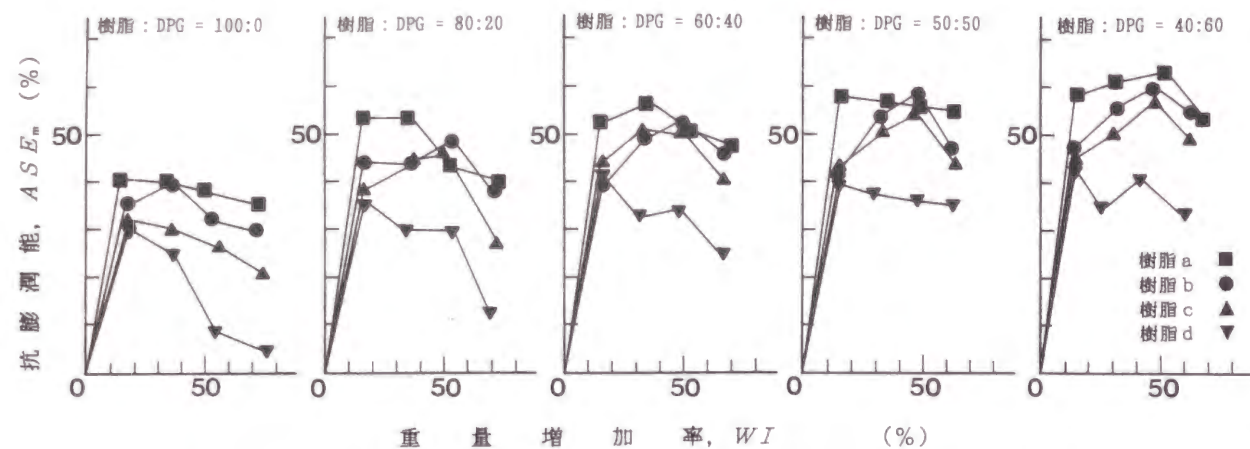


図 3-3 樹脂とジプロピレングリコールとの混合溶液で処理した試験片の重量増加率と抗膨潤能 ( $ASE_m$ ) との関係

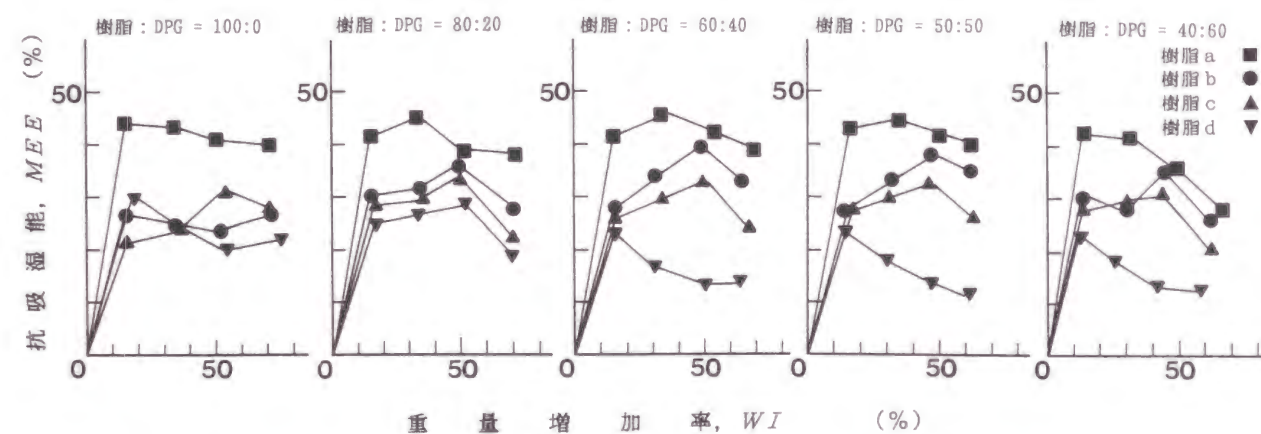


図 3-4 樹脂とジプロピレングリコールとの混合溶液で処理した試験片の重量増加率と抗吸湿能との関係

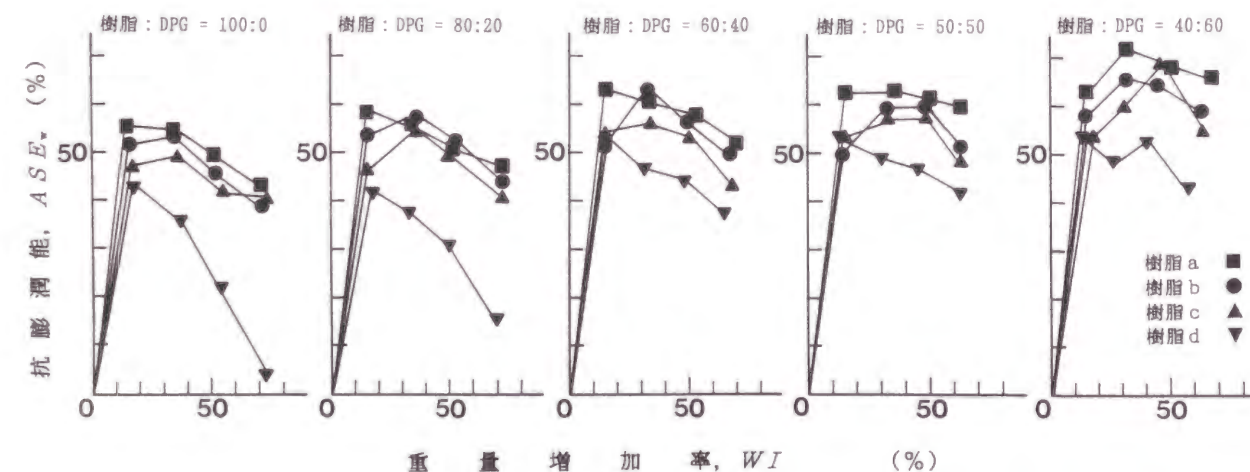


図 3-5 樹脂とジプロピレングリコールとの混合溶液で処理した試験片の重量増加率と抗膨潤能 ( $ASE_w$ ) との関係

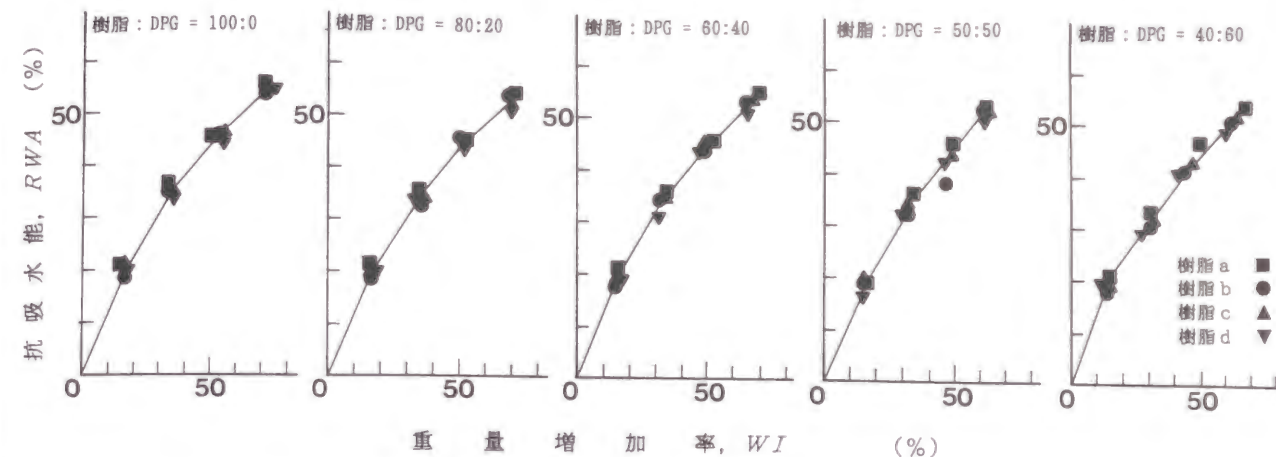


図 3-6 樹脂とジプロピレングリコールとの混合溶液で処理した試験片の重量増加率と抗吸水能との関係

に示す。 $ASE_w$ も $ASE_m$ と類似した傾向を示し、設定した範囲内において極大値が存在した。次に、両者を比較すると、 $ASE_w$ の方が $ASE_m$ よりも高い値を示すが、これは、3.2.2.2でも述べたように、樹脂処理試験片では、20℃、92%R.H.でほぼ最大膨潤率が得られるのに対して、無処理試験片では吸水に伴ってさらに膨潤するためである。

$RWA$ は、いずれの樹脂においても、また、いずれの混合比においても、重量増加率との間にほぼ比例関係が成立した。これは、樹脂溶液の濃度が上昇し、重量増加率が大きくなるにつれ、木材中の空隙が樹脂の充填により減少したためであると考えられる。

#### 3.3.2.4 グリオキサール樹脂処理による寸法安定性の発現機構

上述のような実験結果から、グリオキサール樹脂処理試験片の寸法安定性の発現は、一つには、バルキングによるものと考えられる。また、それと併せて、樹脂処理試験片の寸法安定性の向上は、処理による吸湿性の低下にも依存していることが示唆されたが、ここでは、 $ASE$ とバルキング率との関係を始め、グリオキサール樹脂処理試験片の寸法安定性の発現機構について詳細に検討する。

表3-7は前述したように樹脂aで処理したときの結果であるが、重量増加率およびバルキング率( $B$ )と併せて、吸湿時の膨潤率( $S_m$ )および吸水時の膨潤率( $S_w$ )を示す。また、表3-8には、樹脂b、cおよびdで処理したときの $B+S_m$ 、 $B+S_w$ を併せて示す。ただし、これらの膨潤率は、無処理全乾時の木口面の面積を基準にした値であり、したがって、 $B+S_m$ 、 $B+S_w$ は樹脂処理による木口面積の増加と、吸湿あるいは吸水膨潤による木口面積の増加との和を示している。



これらの諸表から明らかなことは、まず、無処理試験片の $S_m$ (8.70%)と $S_w$ (11.76%)との差が約3%あるのに対して、樹脂処理試験片における両者の差が著しく少ないことである。次に、低濃度の樹脂溶液で処理した試験片の $B+S_w$ の値が、無処理試験片の最大膨潤率 $S_w$ (11.76%)よりも著しく小さいことである。樹脂処理試験片の膨潤が20℃, 92% R.H. の時点ではほぼ飽和状態になっていることは前述したとおりであるが、高湿度下での寸法変化が少ないことは、樹脂処理試験片において水の多分子層吸着が制限されている結果であると考えられる。また、樹脂処理試験片の $B+S_w$ が無処理試験片の $S_w$ よりも低いのは、架橋反応により寸法安定性が発現するホルマール化処理試験片にも認められている<sup>72)</sup>。これらのことより、木材のグリオキザール樹脂処理においても架橋反応が生じ、それによって、樹脂処理試験片の膨潤、特に高含水率時の膨潤が抑制されていると考えられる。

一方、重量増加率が大きくなると、樹脂処理試験片の $B+S_w$ は無処理試験片の $S_w$ よりも大きくなったが、これは、水が浸透できない領域にまで、樹脂溶液が浸透した結果であると推察される。

図3-7および3-8には、それぞれ、バルキング率と $ASE_m$ およびバルキング率と $ASE_w$ との関係を示す。同一の濃度の樹脂溶液で処理したときには、樹脂中のホルムアルデヒドのモル比やDPGの混合比に関係なく、バルキング率と $ASE$ の間には非常に高い相関係数のもとで直線関係が得られた。さらに興味深いのは、バルキング率と $ASE_m$ との関係において、それぞれの濃度での回帰式の傾きが類似していること、および、そのy切片が濃度の増加とともに減少していくことである。

この結果から、重量増加率の大きな試験片ではその寸法安定性の発現は、バルキングによるところが大きいということが明確になった。一方、低濃度の樹脂溶液で処理した重量増加率の小さな試験片では、y切片が大きくなる、すなわち、バルキング率が小さいときにも、大きな $ASE_m$ が得られることから、その寸法安定性の発現にはバルキング以外の要素、具体的には、処理に伴う吸湿性の低下や架橋による効果が、大きく寄与していることが示唆された。

一方、 $ASE_w$ においても $ASE_m$ と同様に、樹脂溶液の濃度を薄くすると、回帰式のy切片は増加したが、さらに $ASE_w$ にあっては回帰式の傾きが、樹脂溶液の濃度の低下とともに減少する傾向が認められた。したがって、 $ASE_m$ と $ASE_w$ との差は、樹脂溶液の濃度が低いときほど、また、バルキング率が小さいときほど大きくなり、これらの領域では、バルキング以外の要素が処理試験片の寸法安定性に寄与する割合が高まったと言える。すな

わち、木材成分間を樹脂が架橋することにより、水の多分子層吸着を抑制する効果が、処理試験片の寸法安定性の発現に大きく寄与していると考えられる。

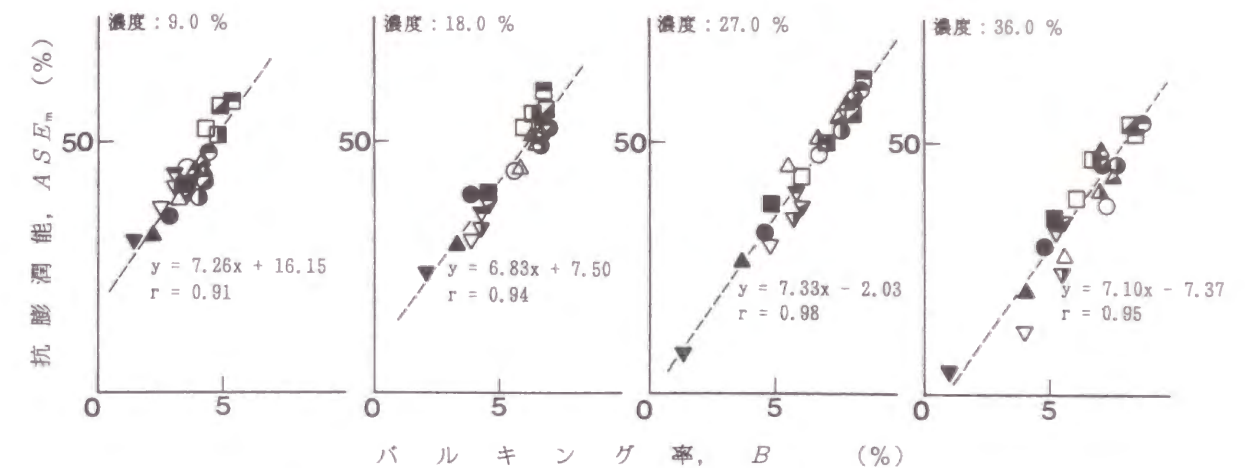


図 3-7 樹脂とジプロピレングリコールとの混合溶液で処理した試験片のバルキング率と抗膨潤能( $ASE_m$ )との関係

それぞれの記号は下表のとおり。

樹脂	樹脂: DPG				
	100:0	80:20	60:40	50:50	40:60
a	■	□	▣	▤	▥
b	●	○	◐	◑	◒
c	▲	△	▴	▵	▾
d	▼	▽	▾	▿	▹

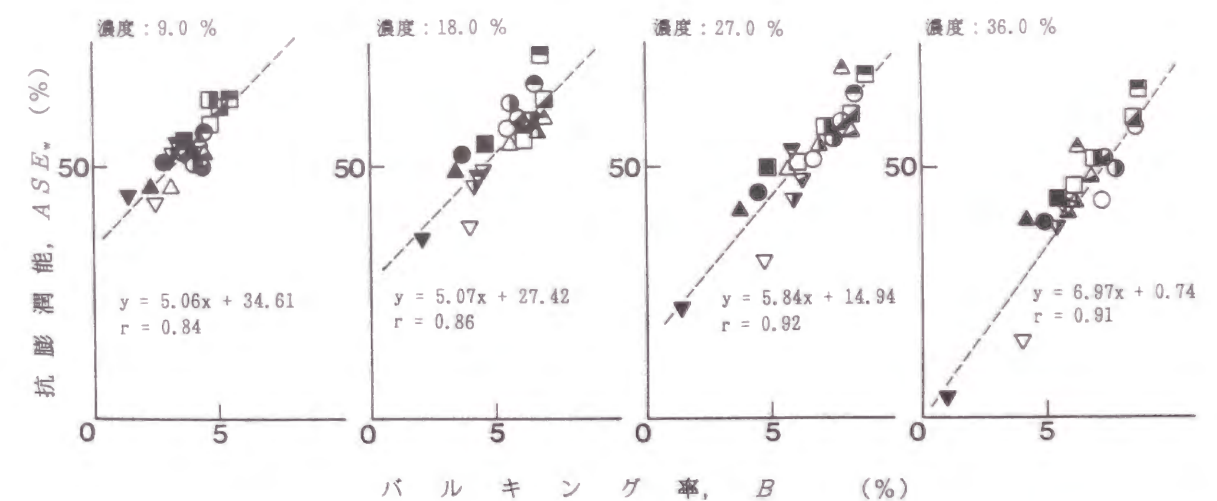


図 3-8 樹脂とジプロピレングリコールとの混合溶液で処理した試験片のバルキング率と抗膨潤能( $ASE_w$ )との関係

記号は図3-7と同様。

### 3.3.3 本節の要約

グリオキザール樹脂処理に伴う寸法安定性発現の機構を明確にするために、ホルムアルデヒドのモル比が異なる4種のグリオキザール樹脂に対して、種々の割合でDPGを混合した樹脂溶液で、ヒノキ辺材試験片を処理した。得られた結果の概要は以下のとおりである。

(1) ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂ほど、また、DPGの混合比が高いほど、バルキング率は大きくなり、高いASEが得られた。

(2) 一定濃度の樹脂溶液で処理した試験片では、ASEとバルキング率との間には、非常に高い相関係数のもとで直線関係が成立した。

(3) 樹脂とDPGの混合比が一定であるとき、ASEと重量増加率との関係は、MEEと重量増加率との関係に非常に類似していた。

(4) 高湿度下での樹脂処理試験片の寸法変化は、無処理試験片に比べて著しく小さく、架橋によると考えられる寸法安定効果が認められた。特にその傾向は、DPGの混合比が低い低濃度の樹脂溶液で処理を行ったときに顕著であった。

これらの結果より、グリオキザール樹脂処理による寸法安定性の発現は、主に、バルキングによると考えられるが、吸湿性の低下による効果や架橋によってのみ説明できる現象も認められた。また、これら3つの要因が複合的に寄与していると考えられるが、樹脂溶液の濃度やDPGの混合比によって、その寄与率は異なることが予想された。

### 3.4 本章のまとめ

合成時のホルムアルデヒドの配合モル比が異なる4種のグリオキザール樹脂に対して、種々のグリコールや3価あるいは4価の多価アルコールを混合し、それが木材試験片からの樹脂の溶脱や、付与される寸法安定性に及ぼす影響について検討した。その結果、樹脂の単量体と近似した分子量を持つグリコールを混合することにより、木材試験片からの樹脂の溶脱を抑制することができた。さらに、樹脂とグリコールの混合溶液に、グリセリンなどの多価アルコールを適量添加することによって、溶脱率は一層低下した。樹脂と多価アルコールとの反応によって、安定した構造の生成物が得られることは、木綿繊維を供試材としたときにも認められているが<sup>69, 70)</sup>、木材試験片においても同様の結果が得られた。ただし、木材試験片では上述のように、混合するグリコールによって樹脂の溶脱率は大きく異なった。これは、グリコールの分子構造によっては、樹脂とグリコールの木材試験片中での浸透域が異なるためであると推察した。

バルキング率は混合するグリコールによって異なり、かさ高い分子構造を持ったグリコールほど大きな値が得られた。また、それに伴い寸法安定性は向上した。一定濃度の中には、バルキング率とASEとの間には直線関係が得られ、グリオキザール樹脂処理における寸法安定性の発現は、主にバルキングによると推察された。

また、ASEと重量増加率との関係は、MEEと重量増加率との関係と類似したこと、および、樹脂処理に伴い木材自体に吸湿性の低下が認められたことから、寸法安定性は吸湿性の低下にも起因すると推察された。さらに、グリオキザール樹脂処理試験片では、高湿度下での寸法変化が極めて小さく、木材成分間に架橋が形成されている可能性が高いことが示唆された。



4.1 はじめに

前章では、ホルムアルデヒドの配合モル比が異なる一連のグリオキザール樹脂に種々の多価アルコールを混合し、それが樹脂の溶脱率や付与される寸法安定性に及ぼす影響について検討した。その結果、PEG 200やDPGなどの比較的低分子のグリコールを混合することによって、木材試験片からの樹脂の溶脱は著しく減少し、また、寸法安定性の向上が認められた。このとき、寸法安定性は主にバルキングによって発現するが、樹脂処理に伴う木材試験片の吸湿性の低下や、架橋によると考えられる膨潤抑制効果も認められた。木材との反応を伴う処理、たとえばアセチル化<sup>28, 29)</sup>やホルマール化<sup>27, 72)</sup>などでは、生物劣化抵抗性が向上することが知られており、グリオキザール樹脂処理においても生物劣化抵抗性の向上が期待できる。

また、寸法安定性を付与した木材は主に、住宅の水回りや外装材など、無処理材では著しく劣化が進行すると考えられる部材として、利用することが多いと思われる。グリオキザール樹脂は木材成分やグリコールとの間にエーテル結合を生じ、また、自らはエーテル結合やメチレン結合によって結ばれていると考えられる<sup>62, 64, 69)</sup>。したがって、グリオキザール樹脂処理材に発生する劣化は、生物劣化のほか、加水分解によるエーテル結合の切断と、それに伴う樹脂の溶脱によって生じることが予想される。

そこで、グリオキザール樹脂処理試験片の耐候性能を明らかにすることを目的として、色々な条件下での屋外暴露試験のほか、煮沸試験、乾湿繰り返し試験、およびJIS A 9201に準拠した腐朽試験などの人工的な劣化促進試験を実施した。本章では、処理温度やDPGの混合比が、グリオキザール樹脂処理試験片の耐候性能に及ぼす影響について考察し、さらに、屋外暴露試験と人工的な劣化促進試験との関連性についても検討する。

4.2 処理温度と試験片の耐候性能との関係

4.2.1 材料と方法

4.2.1.1 材料

(a) 供試木材

屋外暴露試験、および煮沸、乾湿繰り返し試験においてはいずれも、ヒノキ(*Chamaecyparis obtusa* Endl.)の辺材を供試木材として、気乾状態で27mm(T)×27mm(R)×5mm(L)

に切削加工し、105℃で24時間乾燥した木口面試験片を1試験条件当たり6体用いた。

(b) 樹脂溶液および触媒

樹脂としては、グリオキザール、尿素およびホルムアルデヒドのモル比が1:1:2.5のグリオキザール樹脂を用い、樹脂に対して重量比で50:50のDPGを混合した。このとき、樹脂の分子量を178とすると、樹脂とDPGとのモル比は1:1.33となる。触媒としては塩化マグネシウムを、樹脂およびDPGの不揮発成分に対して6.4%添加し、さらに、蒸留水を加えることによって全体の濃度を36.0% (w/v) に調製した。

4.2.1.2 方法

(a) 樹脂処理

試験片を樹脂溶液中に浸した後、加圧注入装置を用いて、約40hPaの減圧下で2時間、続いて、0.98MPaの加圧下で2時間維持し、材内部にまで十分に樹脂溶液を含浸させた。続いて、表4-1に示すような4とおりの条件で、試験片の乾燥および樹脂処理を終えた。なお、それぞれの処理条件における重量増加率を表4-1に併せて示す。

表 4-1 試験片の乾燥および樹脂処理条件と得られる重量増加率

記 号	温 度 お よ び 時 間	重量増加率 (%)
R-80	60℃ (12時間) → 80℃ (15時間)	67.9
R-100	60℃ (12時間) → 80℃ (6時間) → 100℃ (9時間)	65.6
R-120	60℃ (12時間) → 80℃ (6時間) → 100℃ (6時間) → 120℃ (3時間)	64.0
R-150	60℃ (12時間) → 80℃ (6時間) → 100℃ (6時間) → 150℃ (3時間)	60.0

(b) 屋外暴露試験

1994年6月2日に、奈良県林業試験場内(奈良県高市郡高取町)で屋外暴露試験を開始した。なお、試験片の設置条件は次の4とおりであるが、試験片の散逸を防ぐために、目の粗いポリエチレン製の水切りネットに、試験片が相互に重ならないように入れた。

(1) 2階屋上にある南面45°傾斜の暴露台上に設置。

(2) 2階屋上のコンクリート面上に、試験片の下面をコンクリート面に接触させた状態で設置。

(3) 2階屋上の南面の鉄柵につり下げ、宙づり状態で設置。なお、試験片を設置した鉄柵の直上には幅約15cmのコンクリート製のひさしがあり、無風時の降雨ならば、試験片に直接雨がかかる状態ではなかった。



(4) 試験片の下面を土に直接接触させて設置。なお、設置時には除草を行ったが、その後は除草を行わなかったため、設置直後を除いて、雑草におおわれ、太陽光が直接試験片に当たることはなかった。

屋外暴露試験を終えた試験片は送風乾燥器を用いて、50℃で12時間、100℃で12時間乾燥した。

#### (c) 煮沸試験

試験片をステンレス製のメッシュに相互に重ならないように入れ、十分量の水で3～100時間煮沸を行った後、送風乾燥器を用いて、50℃で12時間、100℃で12時間乾燥した。

#### (d) 乾湿繰り返し試験

試験片に加圧注入装置を用いて、飽水状態になるまで水を含浸し、常圧にもどした後、18時間水中に静置した。続いて、送風乾燥器を用いて、50℃で12時間、100℃で12時間乾燥するという操作を10回繰り返した。それぞれの段階で試験片の重量と、TおよびR方向の寸法を測定した。

#### (e) 重量減少率および処理薬剤の溶脱率の測定

屋外暴露試験、煮沸および乾湿繰り返し試験を終えたそれぞれの試験片について、次式に従って、重量減少率、処理薬剤の溶脱率を測定した。

$$W.L. (\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (4-1)$$

$$R.E. (\%) = \left\{ 1 - \frac{W_2 - (1 - W.L. / 100) W_0}{W_1 - W_0} \right\} \times 100 \quad (4-2)$$

ここで、 $W.L.$ は重量減少率、 $R.E.$ は処理薬剤の溶脱率を示す。また、 $W_0$ 、 $W_1$ 、 $W_2$ はそれぞれ、無処理試験片、樹脂処理後の試験片、屋外暴露試験あるいは人工的な促進試験を行った後の試験片の全乾重量を示し、 $W.L.$ は、屋外暴露試験あるいは人工的な促進試験に伴う無処理試験片の重量減少率(%)を示す。

#### (f) バルキング率、 $ASE$ および $MEE$ の測定

屋外暴露試験、煮沸および乾湿繰り返し試験前後の試験片について、バルキング率、 $ASE$ および $MEE$ の測定を行った。測定および算出は2.3.2あるいは3.2.1.2に示した方法と

同様である。すなわち、バルキング率は、樹脂処理前の試験片の全乾状態での木口面積を基準にして算出し、 $MEE$ は20℃、92% R.H.で平衡に達した無処理および樹脂処理試験片の含水率から求めた。また、 $ASE$ は全乾から飽水状態までの、無処理試験片および樹脂処理試験片の木口面での寸法変化率によって算出した。

### 4.2.2 結果と考察

#### 4.2.2.1 屋外暴露試験

##### (a) 重量減少率

屋外暴露試験に伴う重量減少率の変化を図4-1に示す。樹脂処理をした試験片では、いずれの暴露条件でも重量減少率は、暴露開始後3か月間の変化が特に大きく、その後漸増した。また、処理温度が低い試験片ほど重量減少率は大きく、これは未反応物や触媒の溶脱にその主な原因があると考えられる。しかし、無処理試験片でも暴露初期から重量の減少が認められること、さらに、未反応物および触媒の溶脱が重量減少の主な原因と考えられる乾湿繰り返し試験の結果よりも、顕著に高い重量減少率を示すことなどから、屋外暴露試験では、未反応物や触媒とともに、一旦不溶化した樹脂も、熱や水あるいは腐朽菌などにより分解され、溶脱したと考えられる。

暴露条件によっても重量減少率は異なり、樹脂処理試験片では、条件(1) > (2) > (3) ≥ (4)の順に重量減少率は少なくなった。一方、無処理試験片では暴露開始後1年経過までは、樹脂処理試験片とほぼ同様の傾向を示したが、2年経過後には、条件(4)で重量減少率が50%に達した。無処理試験片では図4-2に示すように、3か月経過時点で既に、そ

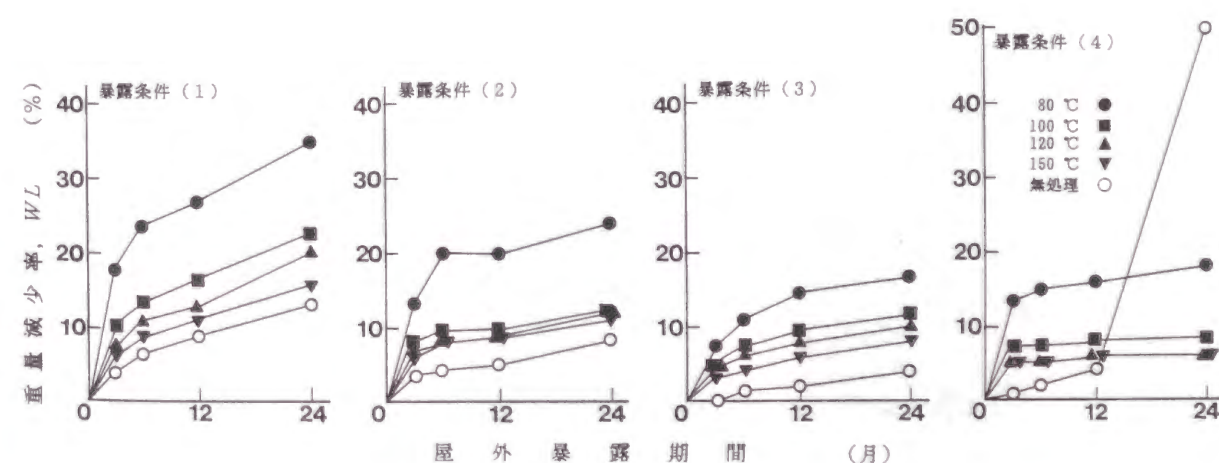


図 4-1 処理温度が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の屋外暴露試験における重量減少率の変化



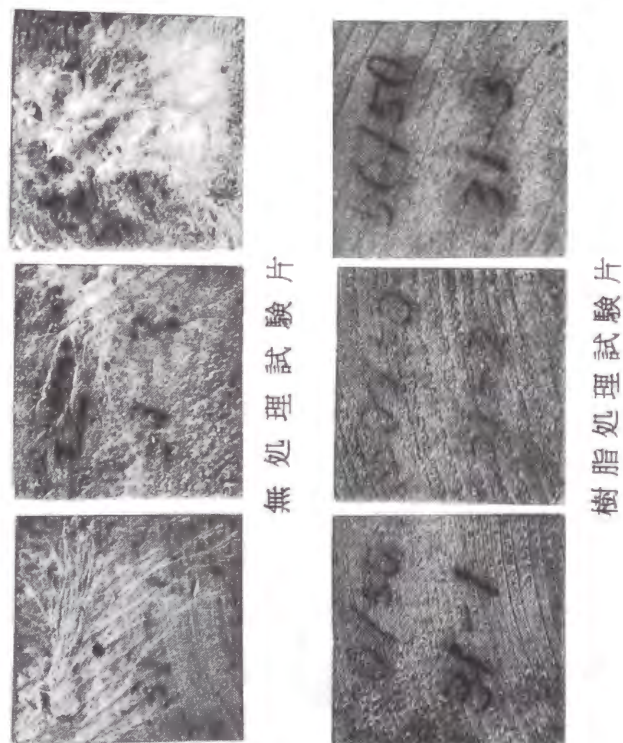
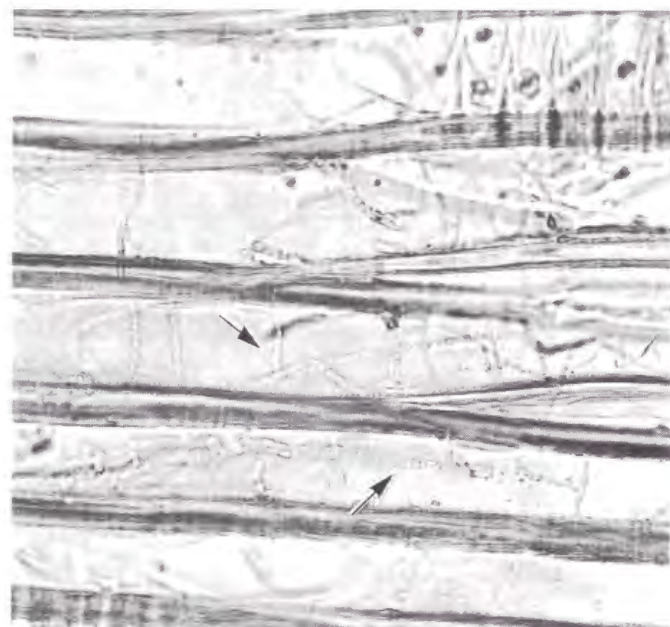


図 4-2 屋外暴露3カ月経過後の試験片の外観 (左) と無処理試験片内部に侵入した菌糸 (右)

の表面付近には担子菌類と思われる菌糸の付着が認められ、さらに2年経過後には、腐朽によると判断できる劣化が観察された。したがって、2年経過後の無処理試験片において認められた条件(4)での大きな重量減少は、担子菌類による腐朽が原因であると考えられるのに対して、樹脂処理試験片においては重量減少が少なく、樹脂処理によって生物劣化抵抗性が付与されたことが裏付けられた。また、4.4で述べるようにJIS A 9201に基づく腐朽促進試験においても、樹脂処理に伴う耐朽性の向上が確認された。

#### (b) バルキング率

屋外暴露に伴うバルキング率の変化を図4-3に示す。バルキング率も重量減少率と同様に、屋外暴露初期での変化が大きく、6か月経過以降は漸減した。また、樹脂処理試験片では処理温度が低いほど、暴露前には大きなバルキング率を示したが、暴露に伴う低下が激しく、3か月経過時には逆に、処理温度が高い試験片ほど残存するバルキング率は大きくなった。暴露条件による差は、処理温度が低い試験片で顕著に認められ、条件(1)での低下が特に大きくなった。

一方、無処理試験片においても、暴露に伴う試験片の寸法変化は著しく、最大で約4%の収縮が認められた。これは、処理温度を150℃とした試験片のバルキング率の低下よりも、はるかに大きい値である。

#### (c) 寸法安定性

図4-4にASEの変化を示す。樹脂処理試験片のASEの変化は、暴露期間や処理温度と

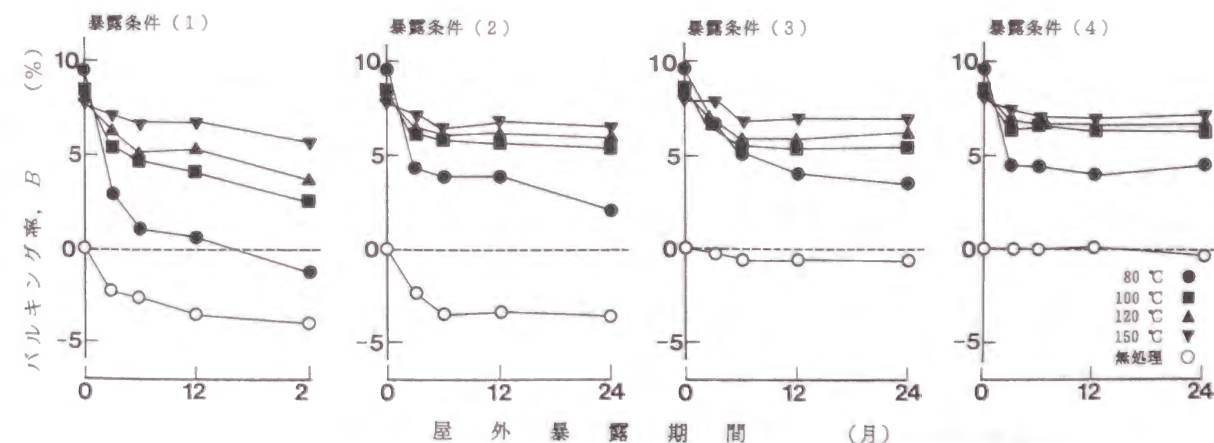


図 4-3 処理温度が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の屋外暴露試験におけるバルキング率の変化  
ただし、無処理試験片にあっては収縮率を示している。

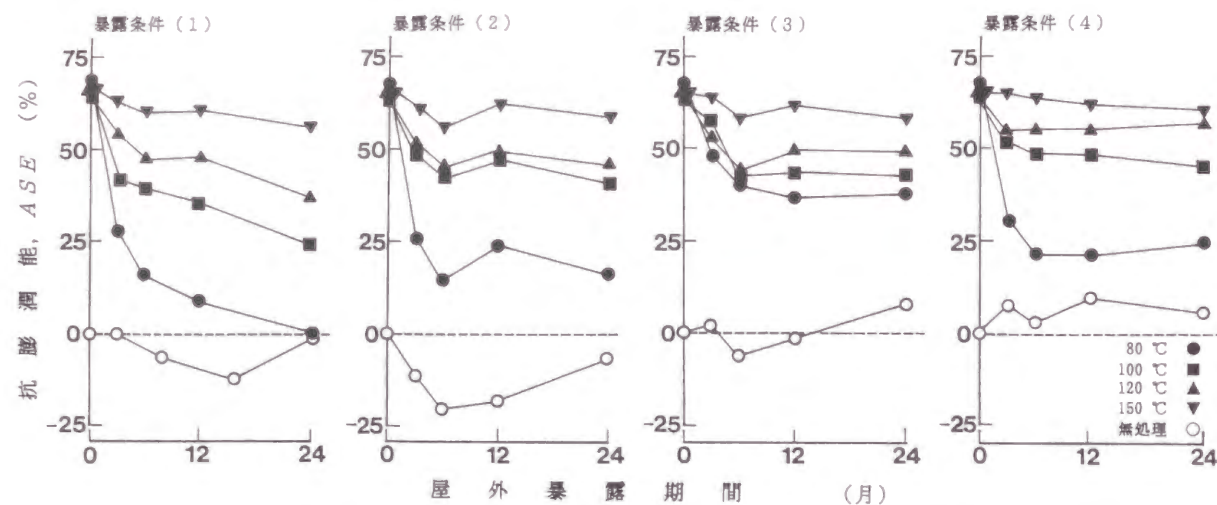


図 4-4 処理温度が異なる一連のグリオキサール樹脂処理試験片の屋外暴露試験における抗膨潤能の変化

の関係において、バルキング率の変化とほぼ同様であった。すなわち、暴露初期において、その低下は顕著であったが、6 か月経過以降の変化は非常に少なかった。また、処理温度が低い試験片ではASEの低下は大きく、さらに、暴露条件による影響を受けたのに対して、150℃で反応を終えた試験片ではASEの低下は軽微であり、暴露条件による差はほとんど認められなかった。

屋外暴露試験に伴う重量減少率とバルキング率、およびASEの変化について、それらの関係を明確にするために、それぞれの間の相関を求めた。その結果、表 4-2 に示すように、3 者間にはそれぞれ高い相関が認められ、さらに、処理温度による差が明確になった。すなわち、重量減少率とバルキング率との関係において、また、重量減少率とASEとの関係において、処理温度が高い試験片ほど、直線の傾きの絶対値が小さくなった。さらに、バルキング率とASEとの関係においては、処理温度が高いほどy切片が大きくなり、かつ、傾きは小さくなった。このことは、同一の重量減少率、あるいは同一のバルキング率で比較した場合でも、処理温度が高い試験片ほど、高い寸法安定性が維持されているということを示している。さらに、バルキング率とASEとの関係からは、処理温度によって寸法安定性の発現機構が異なるということが示唆された。すなわち、処理温度が低い試験片では、寸法安定性の発現は、主に樹脂処理に伴うバルキングに依存しているが、処理温度が高い試験片の寸法安定性は、バルキング以外の要素、たとえば、架橋の形成や処理に伴う吸湿性の低下にも起因すると考えられる。

表 4-2 屋外暴露試験ならびに煮沸試験後の試験片の重量減少率、バルキング率およびASEとの相関

x	y	処理条件	屋外暴露試験		煮沸試験	
			y	x	y	x
重量減少率	バルキング率	R-80	$y = -0.288x + 8.69$	$r = -0.95$	$y = -0.287x + 8.63$	$r = -0.99$
		R-100	$y = -0.247x + 8.12$	$r = -0.96$	$y = -0.274x + 8.11$	$r = -0.97$
		R-120	$y = -0.217x + 7.99$	$r = -0.93$	$y = -0.282x + 8.46$	$r = -1.00$
		R-150	$y = -0.134x + 7.91$	$r = -0.91$	$y = -0.218x + 8.94$	$r = -1.00$
重量減少率	ASE	R-80	$y = -1.87x + 59.6$	$r = -0.93$	$y = -2.18x + 62.0$	$r = -0.95$
		R-100	$y = -1.73x + 62.1$	$r = -0.96$	$y = -2.34x + 57.8$	$r = -0.99$
		R-120	$y = -1.24x + 61.1$	$r = -0.88$	$y = -2.31x + 60.2$	$r = -0.99$
		R-150	$y = -0.47x + 64.9$	$r = -0.71$	$y = -1.38x + 64.0$	$r = -0.97$
バルキング率	ASE	R-80	$y = 6.08x + 4.03$	$r = 0.89$	$y = 8.84x + 12.7$	$r = 0.99$
		R-100	$y = 6.36x + 9.01$	$r = 0.94$	$y = 8.33x + 10.7$	$r = 0.99$
		R-120	$y = 5.68x + 15.6$	$r = 0.94$	$y = 8.20x + 9.18$	$r = 0.99$
		R-150	$y = 5.04x + 26.0$	$r = 0.83$	$y = 6.31x + 9.50$	$r = 0.97$



木綿繊維の防しわ性は架橋の程度によって変わることが知られている<sup>73)</sup>。また、グリオキザール樹脂処理をした木綿繊維では、80℃から160℃へと処理温度を上げることにより、その防しわ性は著しく向上する<sup>80)</sup>。これらのことは、セルロース間の架橋の程度が、処理温度に依存していることを示しており、上述の木材試験片での結果と一致する。

#### (d) 吸湿性

図4-5にMEEの変化を示す。樹脂処理試験片のMEEは暴露初期に大きく増加した後、ほぼ一定値で推移するか、あるいは漸減した。暴露初期のMEEの変化は、処理温度が低く重量減少率の多い試験片で大きく、試験片中に存在する塩化マグネシウム触媒や未反応物の溶脱が主な原因であると考えられる。その一方で、一旦増加したMEEが減少に転じたのは、不溶化した樹脂が加水分解され、木材試験片中で再び水酸基が増加した結果であると推察される。

#### (e) 目視による試験片の変化

暴露条件(4)のすべての無処理試験片表面に、暴露開始後3か月経過時点で、担子菌類と見られる菌糸が付着していたこと、および、2年経過後には腐朽によると見られる試験片の欠損が認められたことは、既に述べたとおりである。さらに、1年経過後の試験片の板目面に発生する亀裂について、目視による観察を行った結果、いずれの暴露条件においても、処理温度が150℃の試験片では、亀裂が全く認められなかったのに対して、(1)および(2)の暴露条件では、処理温度が80～120℃の試験片および無処理試験片の全てに、

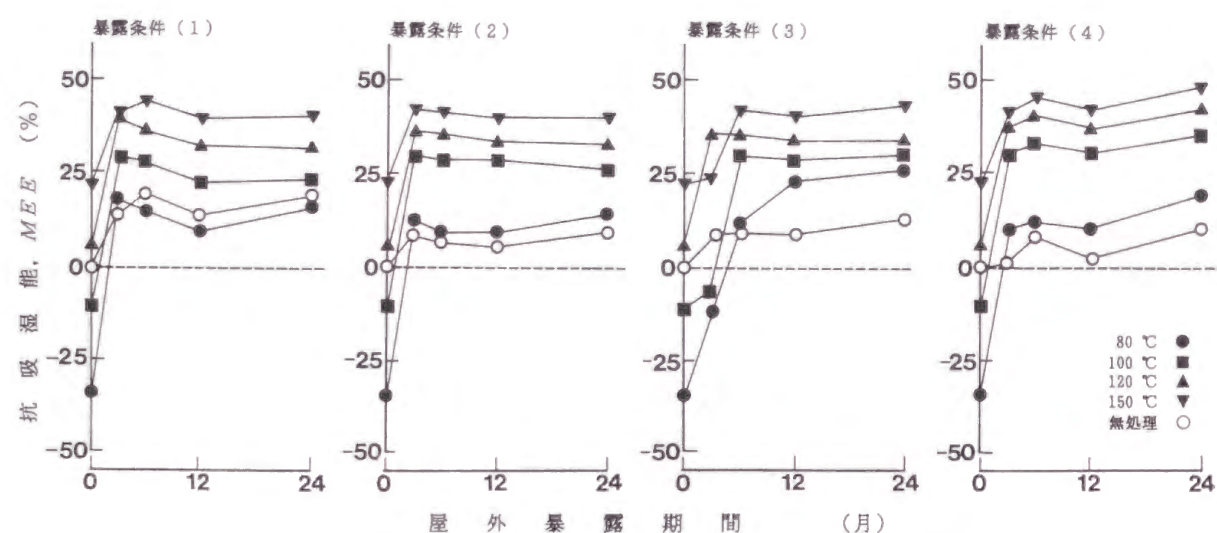


図 4-5 処理温度が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の屋外暴露試験における抗吸湿能の変化

亀裂が認められた。木材を屋外で使用したときに生じる材表面の亀裂は、寸法安定性の付与により解決できるということをこの結果は示唆している。

#### 4.2.2.2 煮沸試験

煮沸時間と重量減少率との関係を図4-6 (a)に示す。処理試験片の重量減少は煮沸試験初期において顕著で、また、処理温度が低い試験片ほど大きくなったが、これと同様の結果は、屋外暴露試験でも認められている。煮沸処理では未反応物や触媒の溶脱と併せて、一旦不溶化した樹脂も加水分解により溶脱すると考えられるが、後述するように、処理温度が80℃の試験片では重量減少率の中の約10%、150℃の試験片では約2.5%が、未反応物および触媒の溶脱により生じると推察される。また、未反応物や触媒のほとんどは煮沸試験の初期に溶脱すると考えられるが<sup>51)</sup>、図4-6 (a)によると、それに相当する重量減少率は、3時間煮沸で既に得られている。したがって、煮沸時間を延長することによって生じる重量減少は、不溶化した樹脂が加水分解され、溶脱したためであると考えられる。処理温度を120℃および150℃とした試験片では、3時間以降溶脱の速度は低下し、また、重量減少率と煮沸時間との間には直線的な関係が成り立った。一方、処理温度を80℃および100℃とした試験片では、煮沸試験初期に加水分解による樹脂の溶脱が、極めて急速に生じていると推察され、処理温度の相違によって、反応生成物の加水分解速度が異なっていることが示唆された。

一方、無処理試験片においては、煮沸処理に伴う重量減少率は最大でも約3%で、屋外暴露試験で認められたような高い重量減少率は見られず、木材の主要成分の分解は、煮沸処理ではあまり起こらない。

煮沸時間とバルキング率との関係を図4-6 (b)に示す。バルキング率は処理温度の低い試験片ほど、煮沸試験初期の減少が大きい。一方、処理温度を120℃あるいは150℃とした試験片では、3時間以降その低下は煮沸時間とほぼ直線関係にあった。重量減少率との関係においては、重量減少率が25%を越えたときにバルキング率は0%になることなど、両者の間には関連性が認められた。このような重量減少率の増加に伴うバルキング率の変化は、屋外暴露試験で認められた結果と良く一致した。

一方、無処理試験片は、煮沸処理に伴って最大で、約2.5%収縮した。この収縮は、煮沸に伴う細胞壁の軟化と、その後の急速な送風乾燥によって、細胞壁の落ち込みが発生したためであると推察されるが、屋外暴露試験の暴露条件(1)および(2)で認められた収縮率とほぼ一致した。



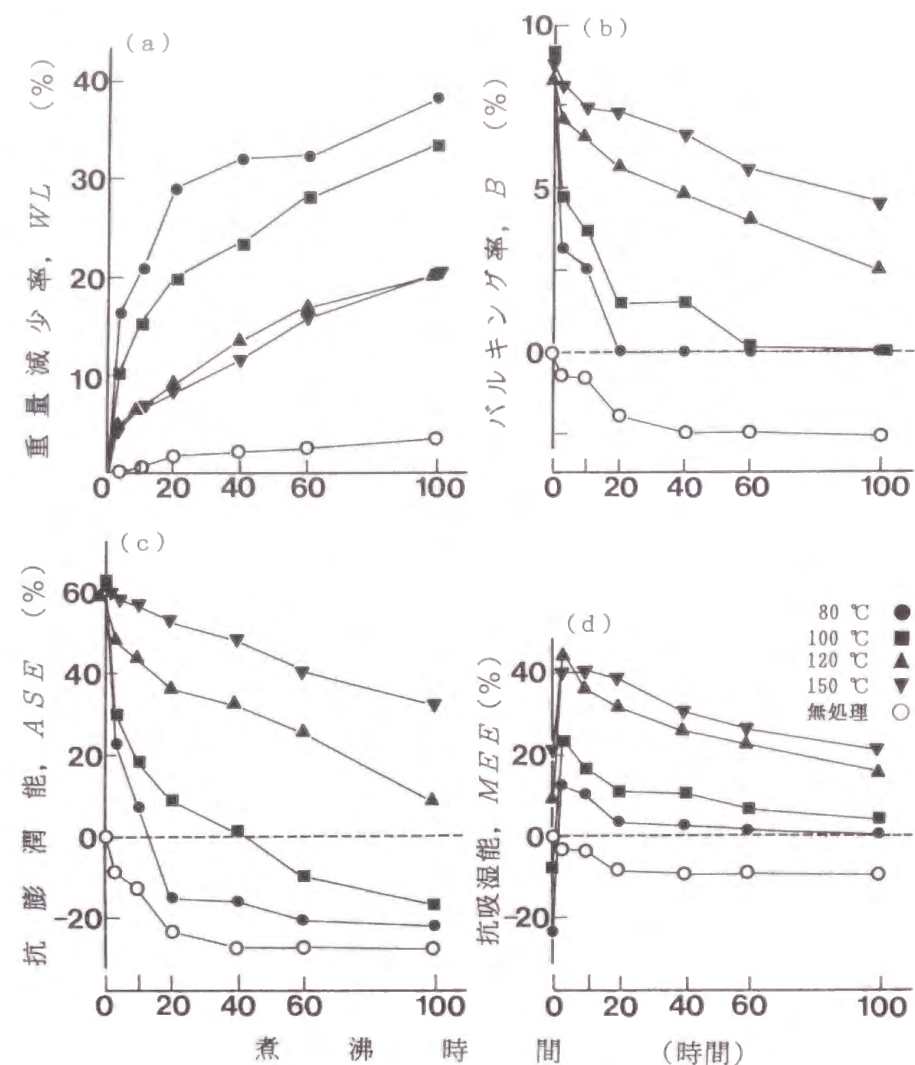


図 4-6 処理温度が異なる一連のグリオキサール樹脂処理試験片の煮沸試験における重量減少率、バルキング率、抗膨潤能および抗吸湿能の変化  
ただし、図 (b) の無処理試験片にあっては収縮率を示している。

煮沸時間とASEとの関係を図4-6 (c)に示す。ASEの変化は、バルキング率の変化とほぼ同様で、処理温度が低い試験片では、煮沸初期に顕著な低下が認められた。一方、処理温度が150℃の試験片では、煮沸後も高い寸法安定性を維持し、ASEは20時間煮沸後で約50%、60時間で約40%、100時間で30%以上の値を示した。

無処理試験片においても寸法安定性は低下し、ASEは-30%にまで減少した。無処理試験片では煮沸後の乾燥処理によって、細胞壁の落ち込みによると考えられる収縮が発生したことは前述したとおりであるが、ASEを測定するにあたって水を注入したときに、細胞壁の落ち込みが回復したために膨潤率が大きくなり、したがって、ASEが著しく低下したと考えられる。

煮沸試験後の重量減少率、バルキング率およびASEについても、3者間の関係を明確にするために、屋外暴露試験のときと同様に一次回帰を行い、相関係数と回帰直線の傾きおよびy切片を求めた。ただし、処理温度が80℃の試験片では、上述のように重量減少率が極めて大きく、煮沸時間が40時間を越えると樹脂の大半が溶脱するので、それ以降のバルキング率やASEの変化は無処理試験片と類似した動きをする。したがって、重量減少率とバルキング率、ならびにバルキング率とASEとの関係において、明らかに直線性が失われるので、60時間および100時間の結果を除いて処理を行った。その結果、表4-2に示すように、3者間には高い相関が認められた。また、屋外暴露試験のときと同様に、処理温度による差も認められ、150℃で反応を行った試験片は他の試験片に比べて、重量減少率とバルキング率との関係において、また、重量減少率とASEとの関係において、直線の傾きの絶対値が小さくなった。さらに、バルキング率とASEとの関係においては、y切片が大きく、かつ、傾きは小さくなった。したがって、煮沸試験においても屋外暴露試験の結果と同様に、処理温度が高い試験片は経時に伴う重量減少率が少ないだけでなく、同一の重量減少率で比較した場合でも、大きなバルキング率および高い寸法安定性を維持していることが明らかになった。

次に、屋外暴露試験の結果と比較すると、煮沸試験結果は、重量減少率とバルキング率、重量減少率とASE、およびバルキング率とASEとの関係において、その直線の傾きが大きく、さらに、最後者ではy切片が小さくなっている。このことは、屋外暴露試験時よりも、バルキングおよび寸法安定性が重量減少の影響を受けていること、また、寸法安定性はバルキングの影響を受けていることを示している。この原因については、煮沸という非常に厳しい状況において、架橋の切断が顕著に発生したためと推察される。保田は、煮沸処理前後の樹脂処理試験片について、クリープ試験を実施し、煮沸処理に伴ってクリープ変形および残留歪みが顕著に増加することから、煮沸によって架橋が切断する可能性が高いことを論じている<sup>74)</sup>。

また、100時間の煮沸試験での性能低下は、2年間の屋外暴露試験よりもはるかに大きく、屋外暴露試験を延長したときには、回帰直線の傾きが大きくなる可能性もある。

煮沸時間とMEEとの関係を図4-6 (d)に示す。MEEは煮沸初期に顕著に増加し、その後、徐々に減少した。煮沸初期のMEEの増加については未反応物および触媒の溶脱に、その後の減少については、一旦不溶化した樹脂が加水分解を受け、木材試験片中の水酸基が再び増加したためと考えられる。樹脂処理をした試験片でのこのようなMEEの変化は、



前述したように屋外暴露試験でも認められた。しかし、無処理試験片では屋外暴露試験の結果とは逆で、煮沸試験に伴いMEEは減少し、木材自体の劣化は、屋外暴露試験と煮沸試験とでは異なっていることが示唆された。

#### 4.2.2.3 乾湿繰り返し試験

乾湿繰り返し試験に伴う(a)重量減少率、(b)バルキング率および(c)ASEの変化を図4-7に示す。いずれの処理試験片においても、重量減少は初回の操作で大きく、2回目以降は軽微であった。試験片内に残る未反応物および触媒は、少なくとも始めの3～4回の乾湿繰り返しにより、そのほぼ全量が溶脱すること<sup>7)</sup>、また、一旦不溶化した樹脂の加水分解による溶脱は、乾湿繰り返し試験では顕著には発生しないと予想されることから、未反応物および触媒の溶脱による重量減少は、処理温度を80℃とした試験片では約10%、処理温度を150℃とした試験片では約2.5%であると推察される。処理温度を150℃とした試験片における重量減少は、添加した触媒の量に相当することから、樹脂およびDPGはそのほとんどが不溶化していると考えられる。一方、無処理試験片の重量減少率は1%にも満たなかった。

バルキング率は、処理温度が低い試験片においては、初めの処理で顕著に減少し、その後は漸減した。それに対して、処理温度が高い試験片では、減少の程度が非常に小さかった。一方、無処理試験片では、前述したように、重量の減少がほとんどないにもかかわらず、約2%収縮した。無処理試験片での乾湿繰り返しに伴うこのような材の収縮は、細胞壁の落ち込みが原因であると考えられる。

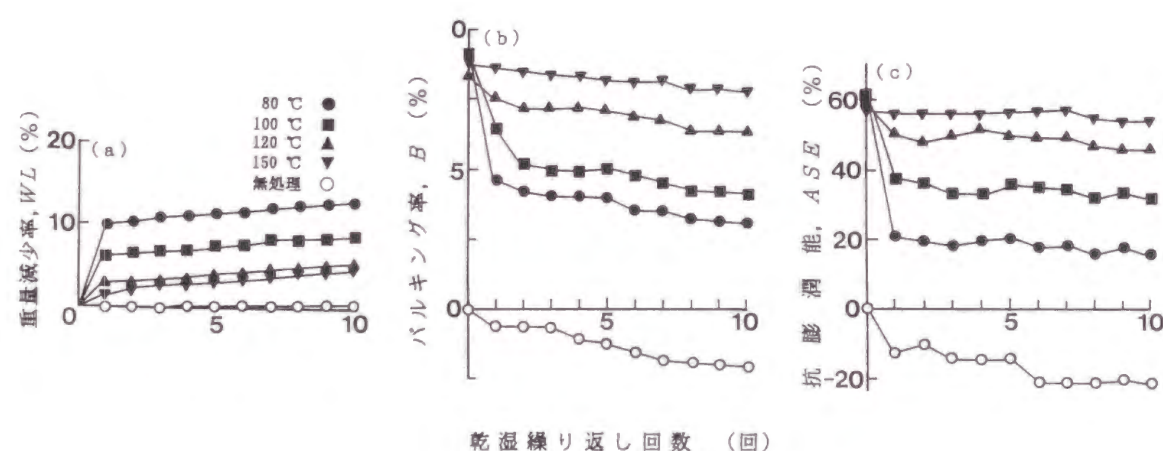


図 4-7 処理温度が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の乾湿繰り返し試験における重量減少率、バルキング率および抗膨潤能の変化  
ただし、図(b)の無処理試験片にあっては収縮率を示している。

ASEもバルキング率の低下に応じて減少した。すなわち、処理温度が低い試験片では、初めの処理で大きく減少し、その後漸減するのに対して、処理温度が高い試験片では乾湿繰り返し試験に伴うASEの低下は非常に小さかった。また、大きな収縮が認められた無処理試験片では、ASEは-20%にまで低下した。

以上述べたように、乾湿繰り返し試験は、処理温度が高い試験片にとっては、穏やかな促進試験であり、10回程度の繰り返しでは屋外暴露試験や煮沸試験時のように、加水分解によると考えられる顕著な樹脂の溶脱や、それに伴う寸法安定性の低下はほとんど認められなかった。その一方で、処理温度が低い試験片では、試験初期に未反応物が溶脱し、それに伴うバルキング率や寸法安定性の低下が認められた。また、湿潤時と乾燥時との寸法変化が大きい無処理試験片においても、細胞壁の落ち込みによると考えられる材の収縮と、それに伴う寸法安定性の低下が認められた。

#### 4.2.2.4 屋外暴露、煮沸および乾湿繰り返し試験の関連性

屋外暴露試験と煮沸試験については、重量減少率、バルキング率およびASEの変化に関して相関を求め、その結果から、両者の関連性と相違点を明らかにした。無処理試験片では、屋外暴露試験と煮沸試験の間には、明確な関係が得られないのに対して、樹脂処理試験片に関しては、両者の間に類似点が認められた。ここでは、樹脂処理試験片について、樹脂の溶脱と寸法安定性等の性能の変化との関係を明確にすること、および、乾湿繰り返し試験を加えた2つの人工的な促進試験と、屋外暴露試験との関連性を明確にすることを目的として、処理薬剤の溶脱率を指標として考察した。

屋外暴露試験と2つの促進試験における、溶脱率とバルキング率との関係を図4-8に示す。また、ASEとの関係を図4-9に示す。溶脱率とバルキング率との関係においては、3者の試験結果は良く一致した。一方、溶脱率とASEとの関係にあっては、屋外暴露試験と煮沸試験の結果は一致したが、乾湿繰り返し試験ではそれらよりも若干低いASEを示した。これらのことは、同一のバルキング率において比較した場合、乾湿繰り返し試験では他の2つの試験に比べて、寸法安定性が低くなったことを示している。乾湿繰り返し試験は煮沸試験に比べて、樹脂の溶脱量が少ない試験であることは前述したとおりであるが、溶脱率との関係において、乾湿繰り返し試験で寸法安定性の低下が大きくなったのは、他の2つの試験よりも試験片は、大きな寸法変化を繰り返し受けており、細胞壁の物理的な劣化が促進されたことが一因であると考えられる。また、同一の溶脱率で比較した場合、架橋の切断が他の2つの劣化試験よりも生じた可能性もある。



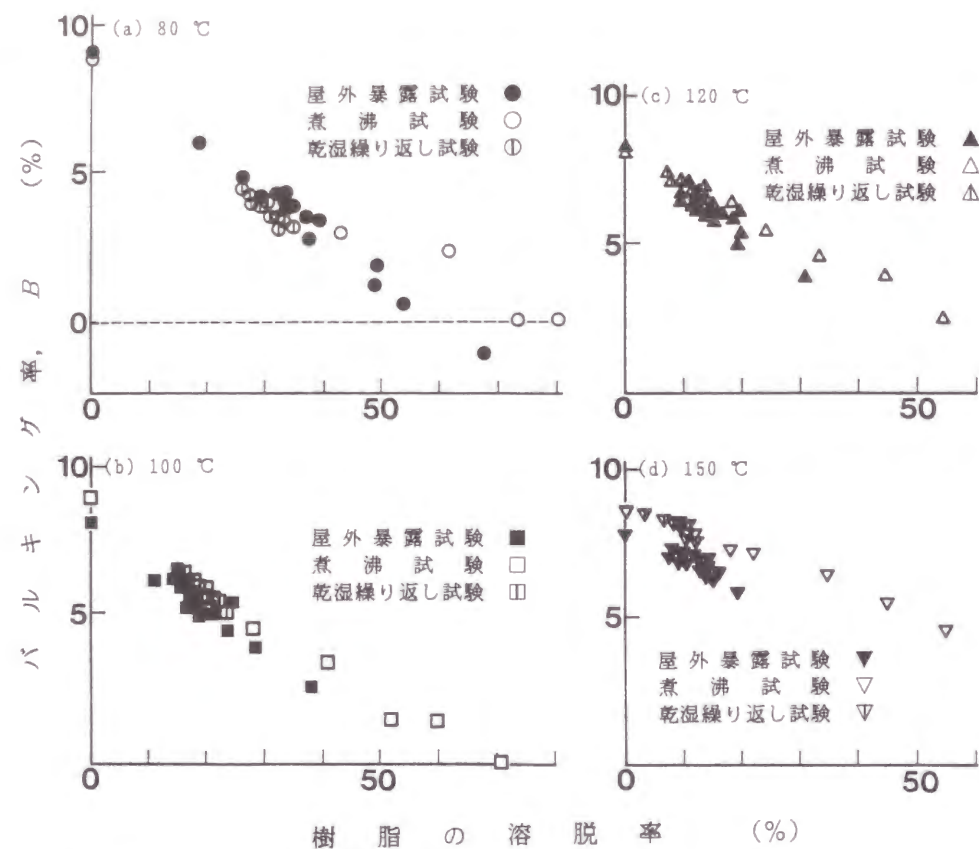


図 4-8 処理温度が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の樹脂の溶脱率とバルキング率との関係

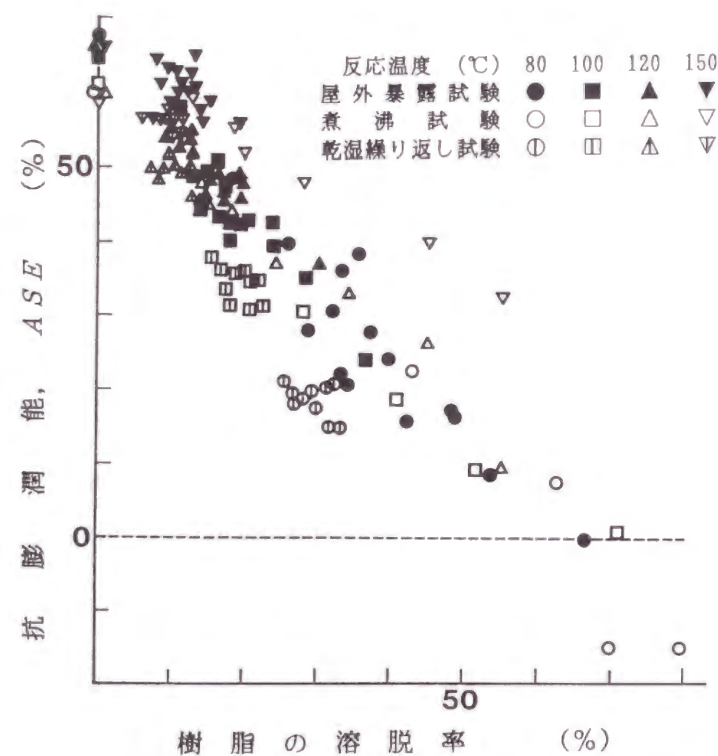


図 4-9 処理温度が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の樹脂の溶脱率と抗膨潤能との関係

図 4-10に示すように、溶脱率とMEE との関係においても、屋外暴露試験の結果と煮沸試験のそれとは良く一致した。すなわち、いずれの試験においても、処理温度が100℃以上の試験片では溶脱率が10～12%まではMEE は上昇し、また、処理温度が80℃の試験片では溶脱率が35%まではMEE は上昇するが、その後溶脱率の増加とともにMEE は漸減した。前述したように、いずれの劣化試験においても、その初期に吸湿性が高い未反応物および触媒が溶脱し、それによって処理試験片のMEE は顕著に上昇したと考えられる。木材成分の溶脱を無視すると、溶脱率が10～12%とは、重量減少率でいうと4%前後、溶脱率が35%とは、重量減少率で約13%に相当する。この値は、乾湿繰り返し試験結果から推察した値よりも若干高いが、処理試験片中における未反応物および触媒の量を示す一つの指標となり得ると思われる。

#### 4.2.3 本節の要約

グリオキザール樹脂処理時の処理温度が試験片の耐候性能に及ぼす影響、また、屋外暴露試験と、煮沸や乾湿繰り返しなどの人工的な促進試験との関連性についての知見を得ることを目的として、樹脂とDPGとの混合比を50：50、濃度を36.0%に調製した樹脂溶液を

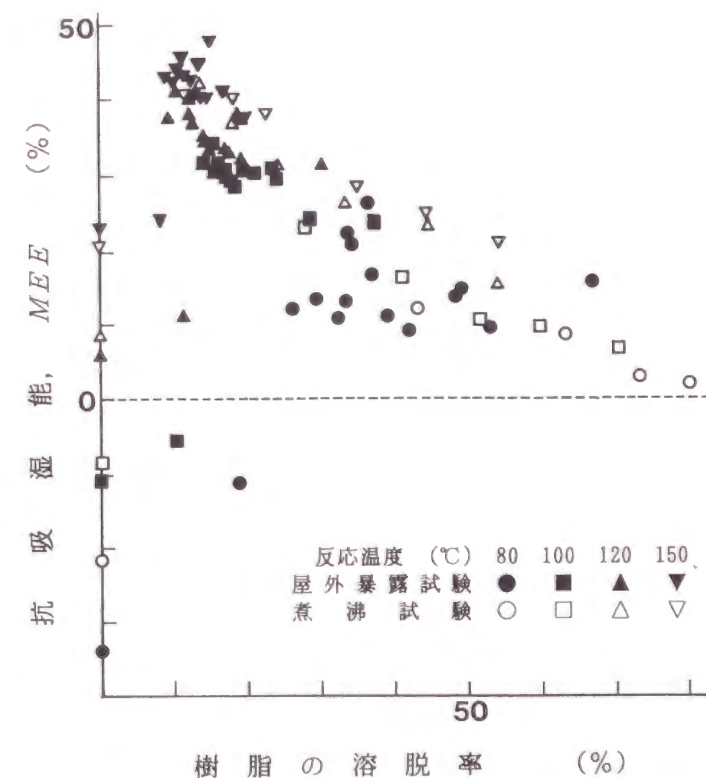


図 4-10 処理温度が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の樹脂の溶脱率と抗吸湿能との関係



ヒノキ辺材試験片に注入後、処理温度を80～150℃として、グリオキザール樹脂処理試験片を得た。結果の概要は以下のとおりである。

(1) 屋外暴露試験においては、その初期に重量減少が生じ、それに伴いバルキング、寸法安定性および吸湿性の低下が認められたが、処理温度が高い試験片ほど、それらの変化は少なかった。また、材表面の亀裂は処理温度を高くした試験片では認められなかった。

(2) 煮沸試験においては、屋外暴露試験で観察された多くの現象が、樹脂処理試験片では認められた。一方、乾湿繰り返し試験においては、処理温度が低い試験片では寸法安定性の低下が認められたが、処理温度の高い試験片では性能の低下はほとんど観察されなかった。

(3) 樹脂の溶脱率とバルキング率、ASEならびにMEEとの関係において、屋外暴露試験と煮沸試験の結果はよく一致した。

以上、ある期間屋外暴露試験を行った試験片が、促進試験のどの段階に相当するかについて現時点で論じることは早計であるが、グリオキザール樹脂処理試験片の寸法安定性に関するファクターに関しては、屋外暴露試験結果と人工的な促進試験、特にその中でも煮沸試験の結果とは類似点が多く、屋外暴露に伴う今後の樹脂処理試験片の寸法安定性や吸湿性の変化を、煮沸試験の結果で予測できる可能性が示唆された。

### 4.3 DPGの混合比と試験片の耐候性能との関係

#### 4.3.1 材料と方法

##### 4.3.1.1 材料

##### (a) 供試木材

前節と同様に、ヒノキ(*Chamaecyparis obtusa* Endl.)の辺材を供試木材として、気乾状態で27mm(T)×27mm(R)×5mm(L)に切削加工し、105℃で24時間乾燥した木口面試験片を1試験条件当たり6体用いた。

##### (b) 樹脂溶液および触媒

樹脂としては、尿素、グリオキザールおよびホルムアルデヒドのモル比が1：1：2.5のグリオキザール樹脂を用い、樹脂に対して重量比で、100:0、60：40、50：50、40：60のDPGを混合した。このとき、樹脂の分子量を178とすると、樹脂とDPGとのモル比は、それぞれ、1:0、1:0.89、1:1.33および1:1.99になる。触媒としては塩化マグネシウムを、樹脂およびDPGの不揮発成分に対して6.4%加え、さらに蒸留水を加えることによって、濃

度を36.0% (w/v) に調製した。

#### 4.3.1.2 方法

##### (a) 樹脂処理

4.2.1.2と同様の条件を用いて、樹脂溶液を注入した試験片は、送風乾燥器を用いて、60℃で12時間、続いて80℃で6時間、100℃で3時間乾燥後、さらに150℃で3時間保持し、樹脂処理を終えた。なお、各条件ごとの試験片の重量増加率は表4-3に示すとおりである。

表 4-3 屋外暴露試験に供した試験片の重量増加率

混 合 比 (樹脂：DPG)	重量増加率 (%)
100：0	71.3
60：40	62.1
50：50	60.0
40：60	58.8

##### (b) 屋外暴露試験、煮沸試験および乾湿繰り返し試験

4.2.1.2と同条件で、屋外暴露試験および煮沸や乾湿繰り返しなどの人工的な促進試験を実施した後、重量減少率、処理薬剤の溶脱率、バルキング率、MEEおよびASEの測定を行った。

#### 4.3.2 結果と考察

##### 4.3.2.1 屋外暴露試験

##### (a) 重量減少率

屋外暴露試験に伴う重量減少率の変化を図4-11に示す。重量減少率の変化は、暴露開始直後から3か月間が大きく、6か月経過以降の変化は少ないこと、暴露条件による差が認められ、樹脂処理試験片では条件(1)>(2)>(3)≒(4)の順に重量減少率は少なくなることなどは、4.2の結果とほぼ同様であるが、さらに、DPGの混合比による差も認められた。すなわち、DPGを混合したときには、その混合比が大きくなるに従って、重量減少率も大きくなる傾向が認められた。特に、混合比を40：60にしたときには、試験片の重量減少率は、どの暴露条件においても、他の試験片のそれよりも明らかに大きくなった。Vigoらの結果<sup>70)</sup>をもとにして計算すると、1モルのグリオキザール樹脂と反応し、不溶化するグリコールは、1.17～1.28モルであることから、混合比を40：60にしたときには、グリオ



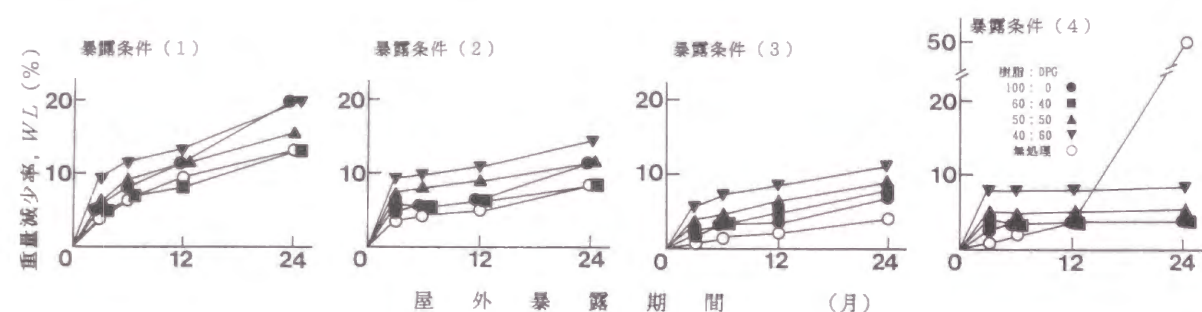


図 4-11 ジブピレングリコールの混合比が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の屋外暴露試験における重量減少率の変化

キザール樹脂との反応に供されない、遊離のDPGが試験片内に残存していると考えられ、その溶脱によって重量減少率が高くなったと推察される。

一方、樹脂単独処理をした試験片の重量減少率は、他の試験片よりも暴露条件の影響を受けた。すなわち、暴露条件(3)のように比較的温和な条件であったり、条件(4)において樹脂処理試験片の生物劣化が顕著でない2年経過までの時点では、樹脂単独処理試験片の重量減少は、他の試験片のそれよりも少ないが、条件(1)のような厳しい条件では、その重量減少は2年経過後には、混合比が40:60の試験片の重量減少とほぼ同程度にまで増加した。これは、後述するように樹脂単独処理を行ったときには、その反応生成物は加水分解によって可溶化しやすく、暴露条件が厳しいときには加水分解による溶脱が、DPGを混合した試験片よりも顕著になったためと考えられる。

#### (b) バルキング率

屋外暴露試験に伴うバルキング率の変化を図4-12に示す。重量減少率と同様に、暴露初期にバルキング率の低下が認められたが、6か月以降の変化は少なくなった。また、バルキング率についても、混合比が40:60の試験片で、その低下が最も顕著であり、それは前述したように、未反応のDPGの溶脱が主な原因であると推察される。

また、(1)および(2)のような厳しい暴露条件にあっては、いずれの樹脂処理試験片でも、そのバルキング率の低下は、無処理試験片の収縮に比べて小さい。無処理材の収縮は、組織の落ち込みによるところが大きいと考えられるが、樹脂処理試験片で、無処理材の収縮を超えるようなバルキング率の低下が認められなかったのは、樹脂が細胞壁を補強するような働きをしたためと考えられる。

#### (c) 寸法安定性

屋外暴露試験に伴うASEの変化を図4-13に示す。厳しい暴露条件においては、無処理試験片の寸法安定性は暴露初期に明らかに低下したのに対して、樹脂処理試験片のASEの変化は、混合比が40:60の試験片を除いて非常に小さく、特に50:50あるいは60:40の試験片では屋外暴露後も高い寸法安定性を維持した。

条件(1)のように厳しい暴露条件では、樹脂単独処理をした試験片の寸法安定性は、時間経過とともに向上した。樹脂処理試験片でのこのような寸法安定性の向上は、後述するように煮沸試験初期にも認められており、樹脂処理試験片の寸法安定性の変化に関して、2つの劣化試験の間に共通性が認められた。

#### (d) 吸湿性

屋外暴露試験に伴うMEEの変化を図4-14に示す。いずれの試験片においても、また、いずれの暴露条件においてもMEEは暴露開始から6か月間は上昇した。特に、混合比が40:60の試験片においてその傾向は顕著であり、これは、暴露初期に塩化マグネシウム触媒や未反応のDPGおよび樹脂が溶脱した結果であると考えられ、3か月経過後には他の処理試験片のMEEと近似した値を示した。また、暴露期間が6か月を過ぎると、MEEは逆にわずかではあるが低下したが、これは、一旦不溶化した樹脂およびDPGが加水分解を受け、木材試験片中の水酸基が増加したためと推察される。

#### (e) 目視による試験片の変化

1年間屋外暴露を行った後の試験片について、その板目面に生じる亀裂を目視により評価したところ、暴露後も高い寸法安定性を維持している混合比が60:40、50:50の試験片では亀裂は全く認められなかった。それに対して、重量減少率が最も大きかった40:60の試験片と樹脂単独処理をした試験片および無処理試験片では、暴露条件(1)の全試験片で亀裂が認められた。また、暴露条件(4)において、無処理試験片では、3か月経過時に担子菌の付着が、さらに、2年経過時に顕著な腐朽が認められたことは、4.2.2.1でも述べたとおりであるが、樹脂処理試験片では、このような生物劣化は外見上認められなかった。

#### 4.3.2.2 煮沸試験

煮沸時間と重量減少率との関係を図4-15(a)に示す。DPGを混合したときには、試験片の重量減少率はいずれも類似しており、3~10時間で5~7%に達した後、煮沸時間の延長と共にほぼ直線的に増加した。それに対して、樹脂単独処理をした試験片の重量減少は20時間まで激しく増加し、10時間経過後には20%、20時間経過後には30%に達した。DPG



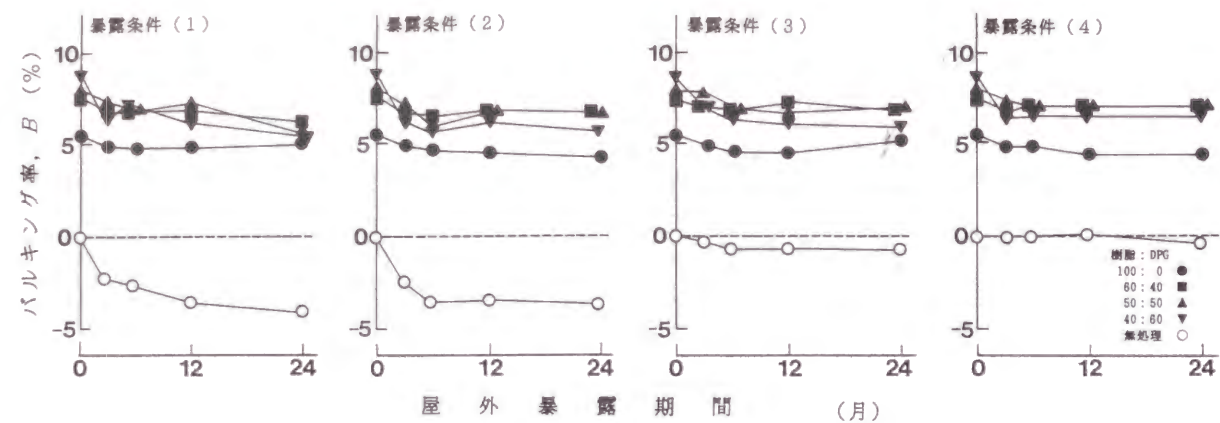


図 4-12 ジプロピレングリコールの混合比が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の屋外暴露試験におけるバルキング率の変化  
ただし、無処理試験片にあっては収縮率を示している。

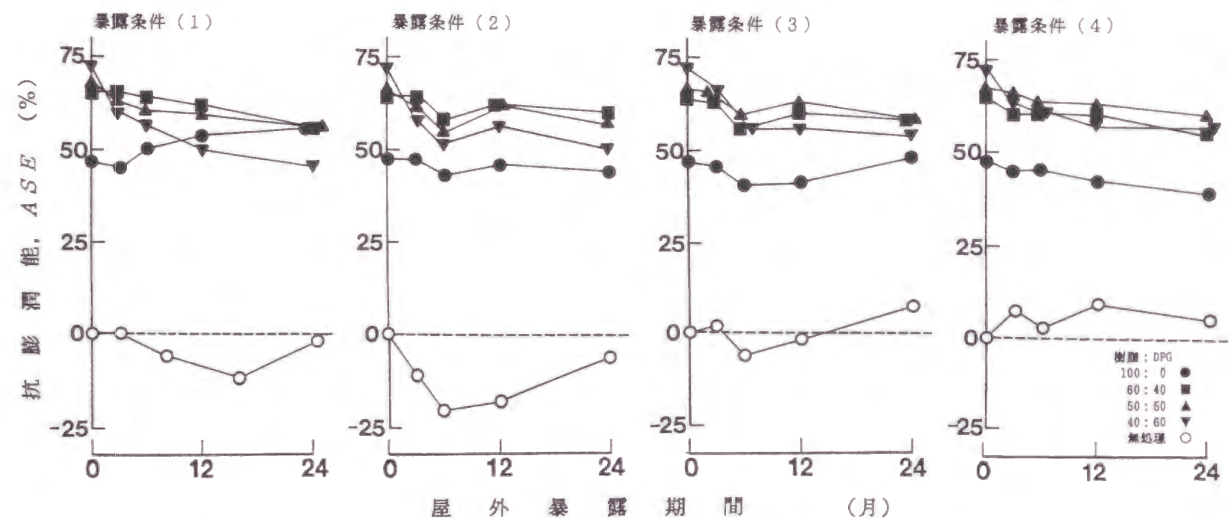


図 4-13 ジプロピレングリコールの混合比が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の屋外暴露試験における抗膨潤能の変化

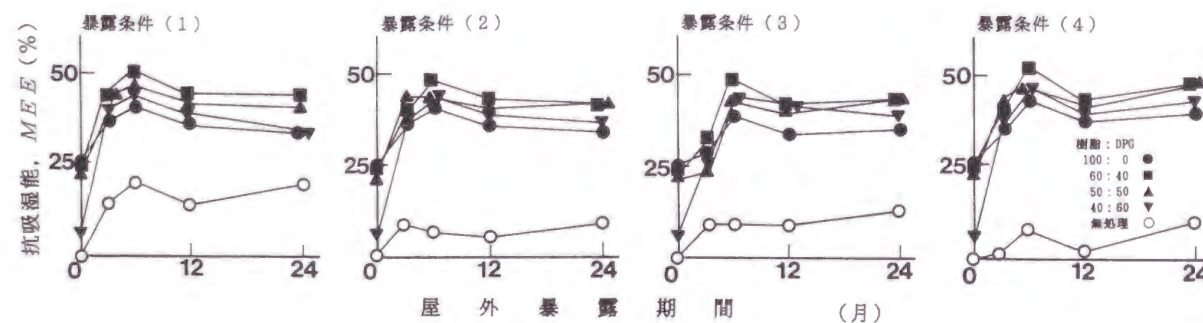


図 4-14 ジプロピレングリコールの混合比が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の屋外暴露試験における抗吸湿能の変化

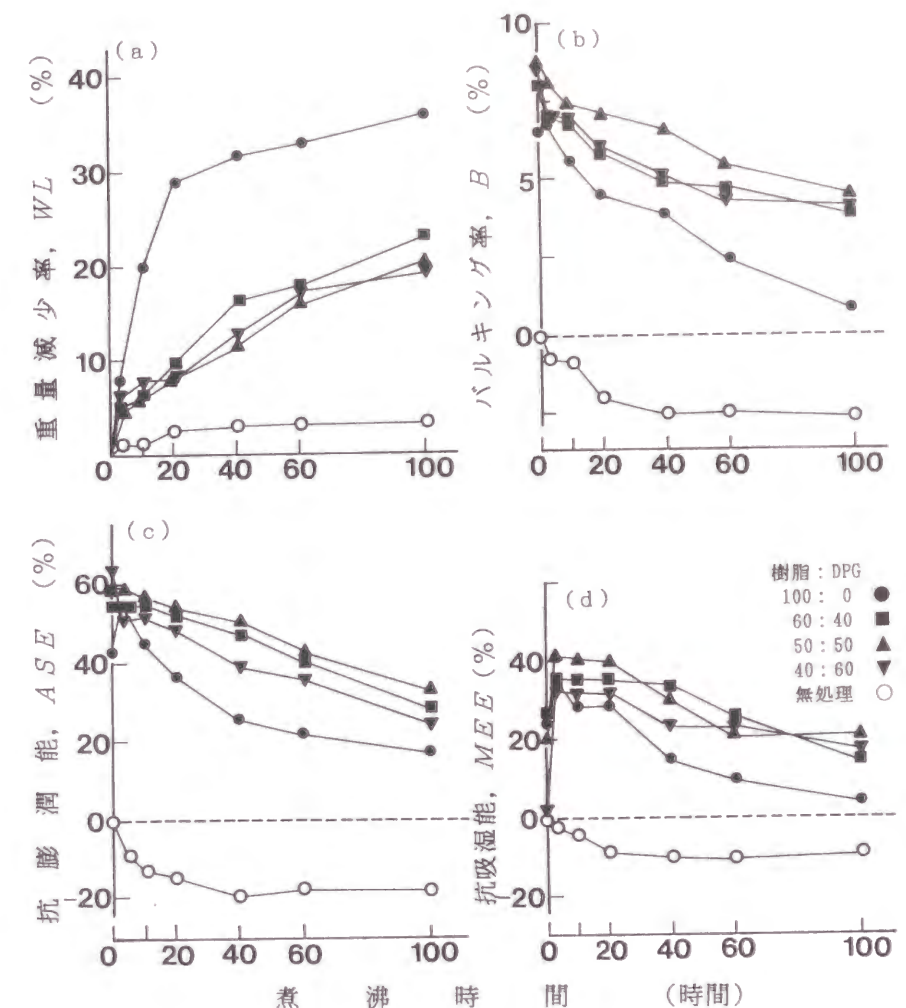


図 4-15 ジプロピレングリコールの混合比が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の煮沸試験における重量減少率、バルキング率、抗膨潤能および抗吸湿能の変化  
ただし、図 (b) の無処理試験片にあっては収縮率を示している。

を混合するか否かによるこのような差は、以下のように推察することによって説明できる。すなわち、木綿セルロースでの結果<sup>64, 69)</sup>から、樹脂単独処理のときには、樹脂は自己縮合するよりはむしろ、木材中のセルロースなどの水酸基とエーテル化することにより、不溶化すると考えられる。また、保田は煮沸によってその結合が比較的容易に切断されることを示しており<sup>74)</sup>、その結果として樹脂は可溶化する。それに対して、DPGを混合したときには、木綿セルロースでの結果<sup>69, 70)</sup>と同様に、樹脂はDPGの水酸基とも反応すると考えられる。したがって、DPGを混合することによって、木材成分間に存在する反応生成物は、架橋密度および分子量が高くなり、加水分解による可溶化を受けにくい構造になったと思われる。多価アルコールの混合によって、反応生成物自体の不溶化が進むことは、ガラス繊維ろ紙での結果からも明らかになっている<sup>71)</sup>。



煮沸時間とバルキング率およびASE との関係を、それぞれ図 4-15 (b)および(c)に示す。煮沸時間の延長に伴うバルキング率や寸法安定性の低下は、DPGを混合することによって明らかに小さくなり、DPGの混合率を50 : 50としたときに最も良好な結果が得られた。一方、樹脂単独処理をした試験片では、煮沸の初期にバルキング率やASE が一旦増加した。この原因については不明であるが、4.3.2.1で述べたように、厳しい環境下での屋外暴露試験においても、同様の傾向が認められている。

煮沸時間とMEE との関係を図 4-15 (d)に示す。いずれの樹脂処理試験片でも、MEE は煮沸初期に増加したが、DPGの混合率が多い試験片ほど顕著であった。その後、20時間までは時間経過と共に漸減し、さらに煮沸を続けるとMEE の減少は顕著になった。試験初期のMEE の増加は未反応の樹脂、DPGおよび触媒の溶脱に、その後の漸減は反応生成物の加水分解によると考えられるが、このような現象は屋外暴露試験でも認められている。

煮沸試験の結果と屋外暴露試験の結果とを比較すると、暴露条件(1)では2年経過時の重量減少率は、いずれの樹脂処理試験片でも $16.5 \pm 3\%$ の範囲内であることが図 4-11から判るが、煮沸試験において、これに相当する重量減少率を得る煮沸時間は、DPGを混合するか否かで異なった。図 4-15 (a)からは、樹脂単独処理をした試験片では、その値には煮沸後10時間程度で達するのに対して、DPGを混合した樹脂溶液で処理した試験片では、40時間以上を要することが判る。4.3.2.1で述べたように屋外暴露試験では、樹脂単独処理をした試験片の重量減少率は、DPGを混合したときよりも、試験片を設置する環境の影響を受けやすく、厳しい条件では重量減少率が大きくなるという傾向が認められた。煮沸という厳しい促進試験において、樹脂単独処理をした試験片では、特に薬剤の溶脱が促進されたと考えられる。また、このことは、屋外暴露の期間と煮沸時間との関係は、樹脂処理条件によって大きく異なることを示している。

さらに、同一の重量減少率のときにバルキング率やASE を比較すると、煮沸試験の方が屋外暴露試験よりも低い値を示した。煮沸試験では屋外暴露試験に比べて、無処理試験片の重量減少は顕著ではなく、樹脂処理試験片の重量減少率は、そのほとんどが樹脂の溶脱によると考えられるのに対して、屋外暴露試験では、樹脂処理試験片の重量減少は樹脂だけではなく、木材成分の分解とその溶脱にも起因し、同一の重量減少率では、樹脂の溶脱は屋外暴露試験の方が少ないと推察される。そこで、両者の結果を比較するには、樹脂の溶脱率を指標にする必要があると考えられるが、この点については4.3.2.4で述べる。

#### 4.3.2.3 乾湿繰り返し試験

乾湿繰り返しに伴う重量減少率の変化を図 4-16 (a)に示す。当試験での試験片の重量減少は、主に触媒および未反応物の溶脱によると考えられるが、いずれの試験片でも、重量減少率の変化は最初の1, 2回の操作で比較的大きく、その後の操作では非常に小さくなった。重量減少率が最も大きいのは、樹脂とDPGとの混合比が40 : 60の試験片で、このことから、反応に供されない過剰のDPGが、試験片内に残存していることが示唆された。一方、重量減少率が少ないのは、樹脂単独処理をした試験片で、煮沸試験とは逆の結果になった。このことは、樹脂単独処理をしたときには、DPGを混合したときよりも、試験片内に残存する未反応物は少ないが、その一方で、厳しい条件下では一旦不溶化した樹脂が加水分解により、容易に可溶化するというを示している。

屋外暴露試験では、樹脂単独処理をした試験片の重量減少率は、DPGを混合したときよりも暴露環境に大きく左右されることは、既に述べたとおりであるが、煮沸および乾湿繰り返し試験という2つの人工的な促進試験で得られた結果とよく一致している。

乾湿繰り返しに伴うバルキング率の変化を図 4-16 (b)に、また、ASE の変化を同(c)に示す。未反応物が多い混合比が40 : 60の試験片を除いて、これらの変化は非常に少ない。重量減少率の結果と合わせると、過剰にDPGを加えることがなければ、乾湿繰り返し試験は樹脂の溶脱が少なく、試験に伴う寸法安定性の低下も少ない穏やかな促進試験のように見える。しかし、処理試験片の中で、最もASE が低い樹脂単独処理試験片では、図中において点線で示すように、6サイクル終了後、6試験片のうち2体、8サイクル終了後さ

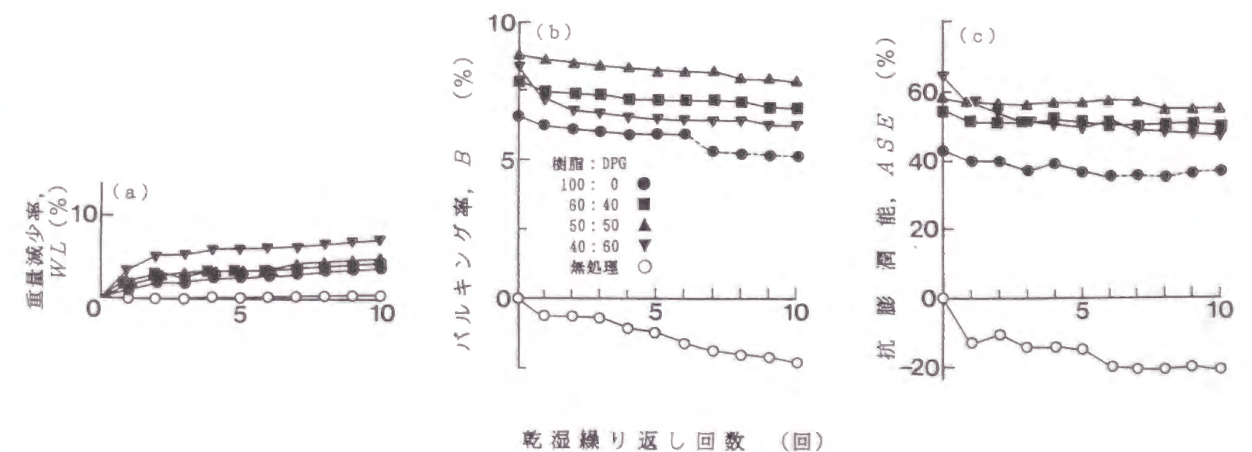


図 4-16 ジブピレングリコールの混合比が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の乾湿繰り返し試験における重量減少率、バルキング率および抗膨潤能の変化  
ただし、図 (b) の無処理試験片にあっては収縮率を示している。



らに2体の試験片が破損し、寸法安定性が低い試験片にとっては、乾湿繰り返し試験は厳しい促進試験であることが示された。

乾湿繰り返し試験においても、最も高い寸法安定性を示したのは、煮沸試験同様、混合比が50:50の試験片であった。また、煮沸試験の初期および屋外暴露試験の条件(1)において、樹脂単独処理をした試験片で認められたASEの上昇は、乾湿繰り返し試験においては認められなかった。

#### 4.3.2.4 屋外暴露、煮沸および乾湿繰り返し試験の関連性

図4-17にそれぞれ、(a)屋外暴露試験、(b)煮沸試験および(c)乾湿繰り返し試験を行った後の、試験片のバルキング率とASEとの関係を示す。いずれの試験後においても、全体の傾向としてはバルキング率とASEの間には直線関係が成り立ち、また、回帰直線の傾きは6.5前後で近似していた。

しかし、屋外暴露試験や乾湿繰り返し試験に伴うバルキング率およびASEの変化はまだ少ないため、これらの試験においては、暴露前や乾湿繰り返し試験前のバルキング率とASEとの直線関係を、そのまま維持しているという可能性もある。さらに、屋外暴露試験においては、前述したように、樹脂単独処理をしたときには、暴露に伴いバルキング率は低下するが、ASEはほとんど減少しないか、あるいはむしろ増加する傾向を示し、図4-17

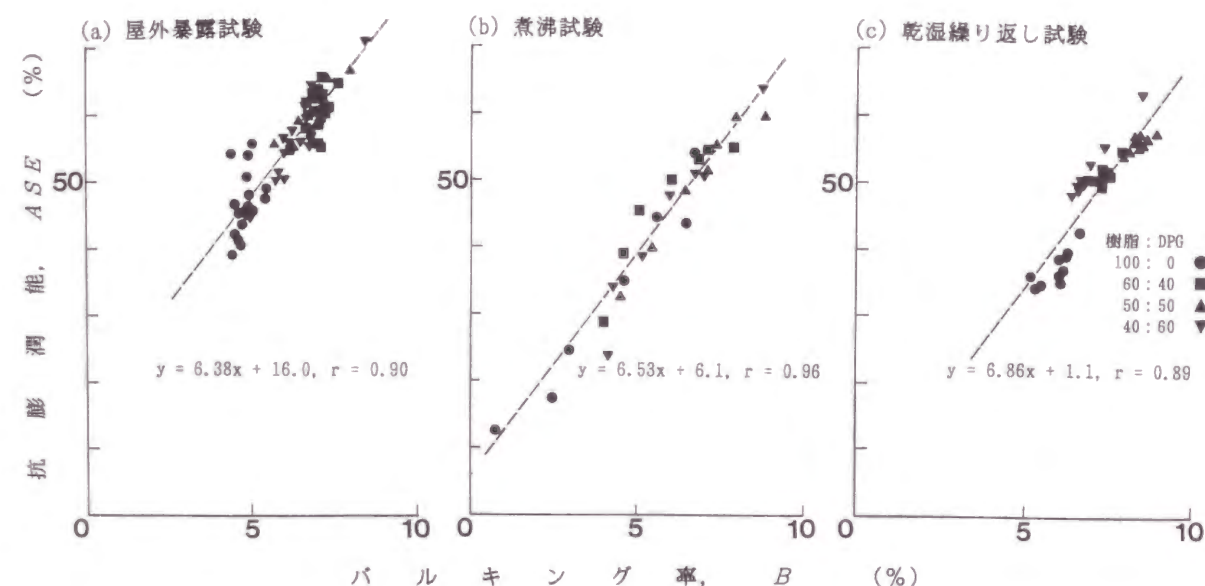


図 4-17 ジプロピレングリコールの混合比が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の屋外暴露試験後および人工的な促進試験後のバルキング率と抗膨潤能との関係

(a)に示すようにこれらの試験片では、ASEとバルキング率との間には高い相関が得られなかった。樹脂単独処理をした試験片では、4.3.2.2に示したように煮沸試験においても、その初期にASEは顕著に上昇したが、その後バルキング率の減少と共にASEは低下し、両者間には図4-17(b)に見られるような直線的な関係が成立した。したがって、屋外暴露試験においても、その期間を延長すると、ASEとバルキング率の間には直線的な関係が得られる可能性もある。また、乾湿繰り返し試験においては、試験に伴うASEの上昇が観察されなかったこと、屋外暴露試験において、ASEの上昇は最も厳しい暴露条件(1)で顕著に認められたことなどを併せると、このような一時的なASEの上昇は、樹脂の加水分解を伴う試験において、その初期に観察される現象であるとも推察される。

前述したように、屋外暴露試験は人工的な促進試験よりも木材成分の溶脱を伴い、同一の重量減少率で比較した場合、樹脂の溶脱率は前者で低く、その結果、高い寸法安定性が維持されていると推察した。そこで、処理薬剤の溶脱率を指標として、屋外暴露試験での結果と2つの人工的な促進試験のそれとの比較を試みた。溶脱率とASEとの関係を図4-18に示す。DPGを混合した試験片では、乾湿繰り返し試験の結果がやや低いASEを示すが、屋外暴露試験と2つの促進試験の結果はよく一致した。一方、樹脂単独で処理をした

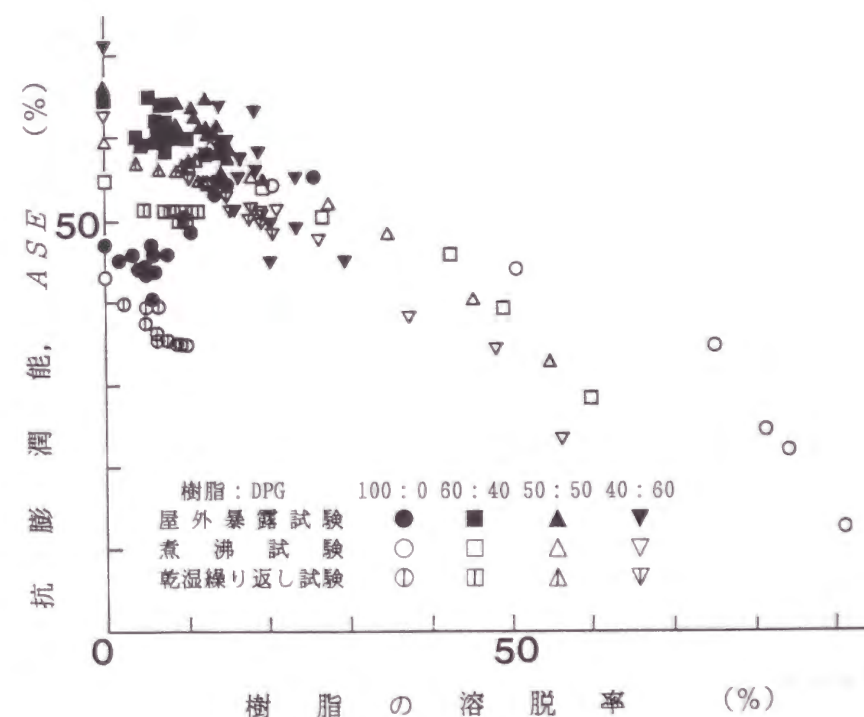


図 4-18 ジプロピレングリコールの混合比が異なる一連のグリオキザール樹脂処理試験片の樹脂の溶脱率と抗膨潤能との関係



場合、屋外暴露試験および煮沸試験では、溶脱率が25%まではASEが上昇するなど、類似した傾向が認められ、さらに屋外暴露試験を継続することによって、両者間での時間的な関係を求めることができると考えられる。それに対して、乾湿繰り返し試験では、溶脱率の増加とともに、ASEは低下した。

また、この図からも煮沸試験は、比較的短時間で高い溶脱率を与える厳しい促進試験であることは明確であるが、煮沸時間が3ないし10時間のプロットは、暴露期間が2年までの屋外暴露試験のプロット群の中にあり、さらに、DPGの混合比が40：60の試験片では、2年の屋外暴露が煮沸20時間に相当するほど、屋外では劣化が進行していることも明らかになった。したがって、短時間の煮沸試験の結果では、数年間の屋外暴露試験の結果を代理するには不足であることが示唆された。

#### 4.3.3 本節の要約

DPGの混合およびその比率が、グリオキザール樹脂処理試験片の耐候性能に及ぼす影響、および屋外暴露試験と人工的な促進試験との関連性を明らかにすることを目的として、樹脂とDPGとの混合比を100：0～40：60に変えて、グリオキザール樹脂処理を行った。結果の概要は以下のとおりである。

(1) 屋外暴露試験において、最も大きな重量減少を生じ、寸法安定性が低下したのは、樹脂とDPGとの混合比を40：60にした試験片であったが、これは、反応に供し得なかった過剰のDPGの溶脱がその主な原因であると推察される。暴露条件によって最も影響を受けたのは、樹脂単独処理を行った試験片で、厳しい環境下では大きな重量減少率を示した。一方で、樹脂とDPGとの混合比が60：40～50：50の試験片では、試験後も高い寸法安定性を維持し、試験片表面の亀裂は生じなかった。

(2) 煮沸試験において大きな重量減少率を示し、寸法安定性が最も低下したのは、樹脂単独処理をした試験片であった。DPGを混合することによって、樹脂の溶脱は顕著に減少し、特に混合比を50：50としたとき、寸法安定性の低下を最も抑制することができた。

(3) 乾湿繰り返し試験では、初期に重量減少が認められ、それは、樹脂とDPGとの混合比を40：60とした試験片で最も大きく、一方、樹脂単独処理をした試験片で最も少なくなった。人工的な促進試験においても、試験環境の影響を最も大きく受けたのは、樹脂単独処理をした試験片であった。

(4) 樹脂処理試験片の寸法安定性の変化に関して、乾湿繰り返し試験より煮沸試験の方が、屋外暴露試験に近い結果が得られた。しかし、屋外暴露期間と煮沸時間との関係は、DPG

を混合するか否かによって大きく異なり、両者の時間的な関係を求めるには至らなかった。

#### 4.4 樹脂処理に伴う耐朽性の変化

4.2あるいは4.3で述べたとおり、屋外暴露試験において、試験片を地表面上に設置した際、無処理試験片表面には試験開始から3か月後に、担子菌類と見られる菌糸の付着が認められ、さらに、2か年経過後には、明らかに木材腐朽菌によると思われる劣化と、それに伴う顕著な重量減少が認められた。一方、樹脂処理試験片では、その条件に係わらず、菌糸の付着は認められず、2か年経過後も無処理試験片に認められたような大きな重量減少は観察されなかった。このことから、木材試験片の耐朽性はグリオキザール樹脂処理によって、向上する可能性が示された。そこで、JIS A 9201「木材防腐剤の性能基準及び試験方法」に準じて、樹脂処理試験片の耐朽性を評価した。

##### 4.4.1 材料と方法

###### 4.4.1.1 材料

###### (a) 供試木材

JIS A 9201「木材防腐剤の性能基準及び試験方法」に従って、気乾状態で約20mm四方の木口面を持ち、繊維方向の長さが10mmのスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 辺材試験片を、1試験条件当たり12体用いた。

###### (b) 樹脂溶液および触媒

尿素、グリオキザールおよびホルムアルデヒドのモル比が1：1：2.5のグリオキザール樹脂とDPGを、重量比で100：0および50：50の割合で混合し、さらに、塩化マグネシウム触媒を、樹脂およびDPGの不揮発成分に対して6.4%添加した。全体の濃度は蒸留水を加えることにより、18.0%および36.0%(w/v)の2段階に設定した。

###### 4.4.1.2 方法

###### (a) 樹脂処理

4.2と同様の条件を用いて樹脂溶液を注入した試験片は、送風乾燥器を用いて、50℃で12時間、続いて80℃で12時間、105℃で4時間乾燥後、150℃で3時間保持し、樹脂処理を終えた。各条件の試験片の重量増加率を表4-4に示す。

###### (b) 耐候操作および腐朽試験

JIS A 9201に準じて耐候操作および腐朽試験を実施した。ただし、腐朽試験の前に10回の耐候操作を実施した試験片にあっては、耐候操作終了後に送風乾燥器を用いて、105℃



表 4-4 腐朽試験に供した試験片の重量増加率

混 合 比 (樹脂 : DPG)	処理溶液の濃度 (%, w/v)	重量増加率 (%)
100 : 0	36.0	81.7
50 : 50	18.0	37.1
	36.0	78.5

で全乾状態になるまで試験片を乾燥させ、耐候操作に伴う重量減少率を(4-3)式に基づいて算出した。続いて、培養ビンを用いたオオウズラタケ (*Tyromyces palustris* Murr.) およびカワラタケ (*Coriolus versicolor* Quel.) による腐朽試験を実施した。1ビンに入る試験片数は3体、また、腐朽期間は3か月間とし、試験終了後、試験片表面に付着した菌糸を取り除き、送風乾燥器を用いて105℃で全乾状態になるまで乾燥させた。腐朽試験前後の全乾重量から、腐朽試験に伴う重量減少率を(4-4)および(4-4')式により求めた。また、耐候操作を行った試験区については、(4-5)式に従って全重量減少率を求めた。

・耐候操作による重量減少率( $W.L._w$ )

$$W.L._w = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (4-3)$$

・腐朽試験による重量減少( $W.L._r$ )

-1) 耐候操作をしない試験区

$$W.L._r = \frac{W_0 - W_2}{W_0} \times 100 \quad (4-4)$$

-2) 耐候操作をした試験区

$$W.L._r = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (4-4')$$

・耐候操作をした試験区での全重量減少率( $W.L._{w+r}$ )

$$W.L._{w+r} = \frac{W_0 - W_2}{W_0} \times 100 \quad (4-5)$$

ただし、 $W_0$ 、 $W_1$ および $W_2$ はそれぞれ、耐候操作前、耐候操作後および腐朽試験後の全乾重量を示す。

#### 4.4.2 結果と考察

耐候操作および腐朽試験による重量減少率を表 4-5に示す。耐候操作に伴い、2～4%の重量減少が認められた。この値は4.2あるいは4.3で行った乾湿繰り返し試験に伴う重量減少率とほぼ一致し、主に触媒として加えた塩化マグネシウムと未反応物が溶脱した結果であると考えられる。

また、これらの表によると、腐朽試験による重量減少率は、耐候操作を行った試験片の方が、行わなかった試験片よりも小さくなっており、さらに、前者の全重量減少率と後者の腐朽試験による重量減少率はほぼ一致した。これらのことより、耐候操作を行わずに腐朽試験を実施したとき、試験片中に残存する塩化マグネシウム触媒および未反応物は、腐朽試験中に溶脱したと考えられる。したがって、グリオキザール樹脂処理材の耐朽性を評価するに当たっては、防腐薬剤とは逆の意味で、耐候操作を実施する必要性が認められた。

そこで、耐候操作を行った試験片の腐朽試験結果に注目すると、樹脂処理をすることによって、試験片のカワラタケに対する抵抗性は著しく高くなり、いずれの樹脂処理条件でも、防腐薬剤の認定基準を満たす結果が得られた。この結果は、4.2あるいは4.3で実施した屋外暴露試験における条件(4)での結果と一致する。

一方、オオウズラタケに対する抵抗性については、樹脂処理の条件によって大きく左右され、樹脂単独処理試験片では20%を越える重量減少率を示すのに対して、DPGを混合することによって、重量減少率は5%前後にまで低下した。暴露条件(4)での屋外暴露試験では、DPGの混合比に関係なく重量減少率はほぼ一定値を示しており、オオウズラタケの結果は屋外暴露試験とは異なった。このように、DPGを混合することによって重量減少率

表4-5 カワラタケおよびオオウズラタケによる腐朽試験結果

樹脂処理条件		耐候操作	カワラタケ			オオウズラタケ		
樹脂:DPG	濃度(%, w/v)		WL <sub>w</sub>	WL <sub>r</sub>	WL <sub>w+r</sub>	WL <sub>w</sub>	WL <sub>r</sub>	WL <sub>w+r</sub>
無 処 理	—	なし	—	20.0	20.0	—	41.6	41.6
100:0	36.0	なし	—	3.2	3.2	—	19.1	19.1
		あり	2.3	1.6	3.7	2.2	22.5	24.2
50:50	18.0	なし	—	2.1	2.1	—	8.3	8.3
		あり	3.3	0.5	3.7	3.4	4.7	7.9
	36.0	なし	—	3.4	3.4	—	12.4	12.4
		あり	4.2	1.2	5.4	4.1	6.3	10.1

が低下したことは、オオウズラタケによって試験片が加水分解を受けた結果であると推察した。まず、DPGには防腐効力があるとは考えられないし、また、DPGを混合することによって、菌糸の浸入を物理的に防ぐような働きが、樹脂に付与されたということも考えられない。もし、樹脂が「壁」のような役割をして菌糸の浸入を防ぎ、防腐効力が高まるのであれば、重量増加率が高い試験片の方が、腐朽試験に伴う重量減少率は小さくなると推測されるが、当試験の結果では、処理溶液の濃度が低く、重量増加率が低い試験片の方が重量減少率が小さくなった。

このようなことから、DPGの混合に伴い重量減少率が小さくなったのは、3.2.2.1や4.3.2.2でも考察したように、DPGの有無によって木材成分間に存在する反応生成物の分子の大きさや、分子内の架橋密度が異なるためと推察した。すなわち、グリオキザール樹脂単独では、樹脂間での縮合は顕著ではなく<sup>64), 69)</sup>、木材成分中の水酸基とエーテル結合を形成することによって、不溶化していると考えられる<sup>51), 62), 64)</sup>。それに対して、DPGなどの多価アルコールを混合すると、グリオキザール樹脂は木材成分中の水酸基とともに、多価アルコールの水酸基とも縮合するため<sup>69), 70)</sup>、樹脂単独処理に比べて、樹脂は高分子化し、また、架橋密度も高くなると考えられる。したがって、樹脂単独処理では、木材とのエーテル結合が切断されると樹脂は可溶化するが、DPGの混合によって、木材とのエーテル結合が切断されても、あるいは樹脂とDPGの結合が一部切断されても、樹脂の可溶化を防ぐことができると推察される。

DPG混合の有無によって、樹脂の溶脱率が大きく異なることは、4.3.2.2で述べたとおり、煮沸試験においても認められている。

#### 4.4.3 本節の要約

グリオキザール樹脂処理試験片の耐朽性を評価するために、JIS A 9201「木材防腐剤の性能基準及び試験方法」に準拠した腐朽試験を実施した。樹脂処理に伴って木材試験片の耐朽性は向上した。特に、カワラタケに対する抵抗性は高くなり、いずれの樹脂処理条件でも重量減少はほとんど認められなかった。一方、オオウズラタケによる重量減少率は、樹脂単独処理をしたときとDPGを混合したときとで異なり、DPGの混合によってそれは著しく低下した。これは、煮沸処理時の結果と同様であることから、DPG混合の有無によって反応生成物の分子量や架橋密度が異なるためであると推察した。

#### 4.5 本章のまとめ

グリオキザール樹脂処理試験片の耐候性能や耐朽性能を評価することを目的として、屋外暴露試験のほか、煮沸試験、乾湿繰り返し試験、および腐朽菌による生物劣化試験などの人工的な劣化促進試験を実施した。処理温度やDPGの混合比がグリオキザール樹脂処理試験片の耐候性能に及ぼす影響、および屋外暴露試験と人工的な劣化促進試験との関連性について検討した。

屋外暴露試験においては、その初期に重量減少が生じ、それに伴いバルキング、寸法安定性および吸湿性の低下が認められたが、適量のDPGを混合し、処理温度を高くすることによって、それらの変化は著しく小さくなった。また、無処理試験片を接地したとき、腐朽菌によると考えられる劣化が進行したのに対して、樹脂処理試験片では生物劣化は認められなかった。これと同様の傾向が、人工的な腐朽試験においても認められ、グリオキザール樹脂処理によって、木材の耐朽性能が著しく改善されることが明らかになった。

一方、煮沸試験や乾湿繰り返し試験などの人工的な促進試験においても、適量のDPGを混合し、処理温度を高くすることによって、試験片からの樹脂の溶脱や、それに伴う寸法安定性の低下を抑制することができた。

屋外暴露試験と人工的な促進試験との時間的な関係について、現時点で論じることは早計であるが、樹脂処理試験片の寸法安定性の変化に関して、屋外暴露試験結果と人工的な促進試験の結果とは、類似点が多いことが明らかになった。特に、樹脂の溶脱率とバルキング率、ASEならびにMEEとの関係において、屋外暴露試験と煮沸試験の結果は、極めて類似した傾向を示した。

すなわち、屋外暴露に伴う今後の樹脂処理試験片の寸法安定性や吸湿性の変化を、煮沸試験の結果で予測できる可能性が示唆された。



## 5.1 はじめに

グリオキザール樹脂は比較的低分子量で、細胞壁中への浸透が容易な樹脂である。第3章で論じたように、樹脂処理試験片のバルキング率と飽水状態に至るまでの全膨潤率との和が、無処理試験片の全膨潤率を明らかに越えることから、グリオキザール樹脂は水が入り込めない領域にまで浸透している可能性がある。低分子量のフェノール樹脂を用いた処理において、井上らは同様の結果を得ており、この結果からフェノール樹脂が細胞間層にまで浸透することが可能であると推察している<sup>81)</sup>。また、第6章で述べるように、樹脂処理試験片を熱ロールプレスを用いて、表面圧密処理した際に生じる微細な亀裂は、すべて細胞間層で発生しており、これはグリオキザール樹脂が細胞間層にまで浸透し、木材成分と反応した結果、細胞間層が可塑性を失い、脆性が増したためであると推察した<sup>80)</sup>。

グリオキザール樹脂処理は比較的簡易な処理で、高い寸法安定性を木材に付与する技術ではあるが、上述したように、樹脂と木材成分との反応によって、また、酸性触媒の添加や処理時の加熱によって、じん性が低下する危険性がある。さらには、グリオキザール樹脂処理は木材に大きなバルキングを与える処理であるため、単位断面積当たりの木材実質の割合が減少し、それに伴う引っ張り強さの低下も危惧される。

また、グリオキザール樹脂にDPG等の多価アルコールを混合することによって、寸法安定性が向上することは第3章で述べたとおりであるが、この際の寸法安定性の向上は、バルキング率の増大に起因すると推察された。したがって、多価アルコールの混合によって、単位断面積当たりの木材実質の割合はより一層低下すると考えられる。

そこで、本章では、グリオキザール樹脂処理に伴い、木材試験片の強度性能がどのように変化するかについて検討するために、JIS Z 2101に準拠した強度試験を実施した。5.2ではグリオキザール樹脂単独で処理したときの強度性能について、また、5.3では、DPGの混合が強度性能に及ぼす影響、および処理温度と強度性能との関係について考察する。

## 5.2 グリオキザール樹脂処理に伴う強度性能の変化

### 5.2.1 材料と方法

#### 5.2.1.1 材料

##### (a) 木材試験片

スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don) およびヒノキ(*Chamaecyparis obtusa* Endl.) の辺材を供試試験片として、気乾時に正確に二方柱目に木取りした。曲げ試験およびその後の縦圧縮試験を行うための試験片の大きさは、20mm(T)×20mm(R)×320mm(L)で、インストロン型万能強度試験機を用い、スパン長を285mm、柱目面を荷重点として、中央集中荷重法により、曲げヤング係数を測定した。その結果に基づいて、各試験区の曲げヤング係数の平均値がほぼ等しくなるように、5つのグループに分割した。なお、一つの試験区の試験個数は最低6体とした。各試験区の曲げヤング係数および全乾比重を表5-1に示す。部分圧縮試験に供するための試験片の大きさは、30mm(T)×30mm(R)×150mm(L)とし、1試験条件当たり6体用いたが、このときも表5-2に示すとおり、比重および平均年輪幅に偏りがないように試験片を分配した。

表5-1 曲げ試験に供した試験片の処理に伴う全乾比重ならびに曲げヤング係数の変化

樹 種	濃 度 (%)	注入率 (%)	重量増加率 (%)	全乾比重		曲げヤング係数 (GPa)		
				処理前	処理後	処理前	処理後	差
ス ギ	無処理	—	—	0.37	—	8.14	—	—
	9.0	98.0	17.4	0.39	0.45	8.47	9.62	1.15
	18.0	99.3	38.3	0.38	0.51	8.04	10.32	2.28
	27.0	99.3	60.7	0.38	0.59	8.47	10.90	2.43
	36.0	94.8	78.5	0.37	0.62	7.84	10.16	2.32
ヒノキ	無処理	—	—	0.44	—	10.56	—	—
	9.0	89.5	13.3	0.44	0.48	10.44	11.99	1.55
	18.0	99.3	34.2	0.44	0.56	10.46	13.03	2.57
	27.0	86.5	40.4	0.45	0.61	10.62	13.20	2.58
	36.0	67.8	38.9	0.45	0.61	10.66	13.19	2.53

表5-2 部分圧縮試験に供した試験片の気乾比重ならびに平均年輪幅

樹 種	濃度 (%)	気乾比重	平均年輪幅 (mm)
ス ギ	無処理	0.36	2.39
	9.0	0.36	2.30
	18.0	0.35	2.41
	27.0	0.36	2.40
	36.0	0.36	2.35
ヒノキ	無処理	0.46	1.44
	9.0	0.47	1.45
	18.0	0.47	1.64
	27.0	0.46	1.60
	36.0	0.47	1.52

## (b) 樹脂溶液および触媒

樹脂としてはグリオキザール，尿素およびホルムアルデヒドのモル比が1：1：2.5のグリオキザール樹脂を用いた。触媒として塩化マグネシウムを，樹脂の不揮発成分に対して6.4%添加し，さらに，蒸留水を加えることによって全体の濃度を9.0，18.0，27.0および36.0%（w/v）の4とおりに調製した。

### 5.2.1.2 方法

#### (a) 樹脂処理

木口面からの割れを防ぐために，曲げ試験に供する試験片の両木口面を，エポキシ系接着剤でシールした後，樹脂処理を行った。注入には加圧注入缶を用い，約40hPaの減圧下で1時間維持した後，樹脂溶液を注入装置内に導入し，続いて約0.98MPaで1時間加圧を行った。試験片表面の樹脂溶液を軽く拭き取った後，重量測定を行い，(2-1)式および(2-2)式に基づいて，樹脂溶液の注入率を算出した。注入率は表 5-1に示すとおり，スギでは100%に近い値が得られたが，ヒノキでは樹脂溶液の濃度の上昇に伴って低下した。一方，部分圧縮試験に供する試験片については，木口面のシールをせずに同様な注入処理を行った。この結果，ほぼ100%に近い注入率が得られた。

樹脂を注入した試験片は，送風乾燥器を用い，60℃で十分に予備乾燥を行った後，80℃で10時間，100℃で10時間，120℃で6時間加熱後，最終的には150℃で3時間保持し，樹脂処理を完了した。その後，試験片は20℃で相対湿度が65%の恒温恒湿室内で，約1か月間調湿した。

#### (b) 曲げ試験

樹脂処理を行うことによって，試験片の寸法が変化するので，調湿後再度，試験片のTおよびR方向の寸法を測定し，前述したのと同じ条件で，JIS Z 2101に準拠した曲げ試験を行い，曲げヤング係数，曲げ比例限度，曲げ強さおよび最大たわみ量を求めた。

#### (c) 縦圧縮試験

曲げ試験後，試験片の未破壊部分を長さ4 cmに切断し，縦圧縮試験に供した。試験方法はJIS Z 2101に準拠した。

#### (d) 部分圧縮試験

部分圧縮強さの測定は，木口面の影響を考慮して，試験片の中央付近で行った。試験方法はJIS Z 2101に準拠した。

## 5.2.2 結果と考察

### 5.2.2.1 曲げ性能

表 5-1および図 5-1には，樹脂処理に伴う曲げヤング係数の変化を示す。樹脂溶液の濃度が18.0%までは曲げヤング係数は大きくなり，約2.5GPa上昇したが，それ以上の濃度では変化が認められなかった。

木材成分間に架橋を形成すると考えられるホルマール化で，曲げヤング係数が顕著に増加しない<sup>18, 81)</sup>のに対して，グリオキザール樹脂処理で，上述のように曲げヤング係数が上昇したのは，フェノール樹脂処理<sup>5)</sup>と同様に樹脂が細胞壁中に浸透し，細胞壁を強化した結果であると考えられる。しかし，曲げヤング係数が比較的低い濃度で飽和したのは，樹脂溶液の濃度が濃くなるにつれ，細胞内腔への充填が主になるためと推察される。顕微鏡による観察でも，樹脂溶液の濃度が27.0%のときには，内腔が充填されている細胞が確認できる。また，第2章および第3章で述べたように，濃度18.0%付近でバルキング率は飽和する。さらに，寺西らは，樹脂処理試験片の吸湿性および変形の固定について検討した結果から，濃度が12.5%以上になると，木材成分と反応に供しない樹脂が増加すると推察している<sup>82)</sup>。上述の曲げヤング係数と樹脂溶液の濃度との関係を含め，これらのこと

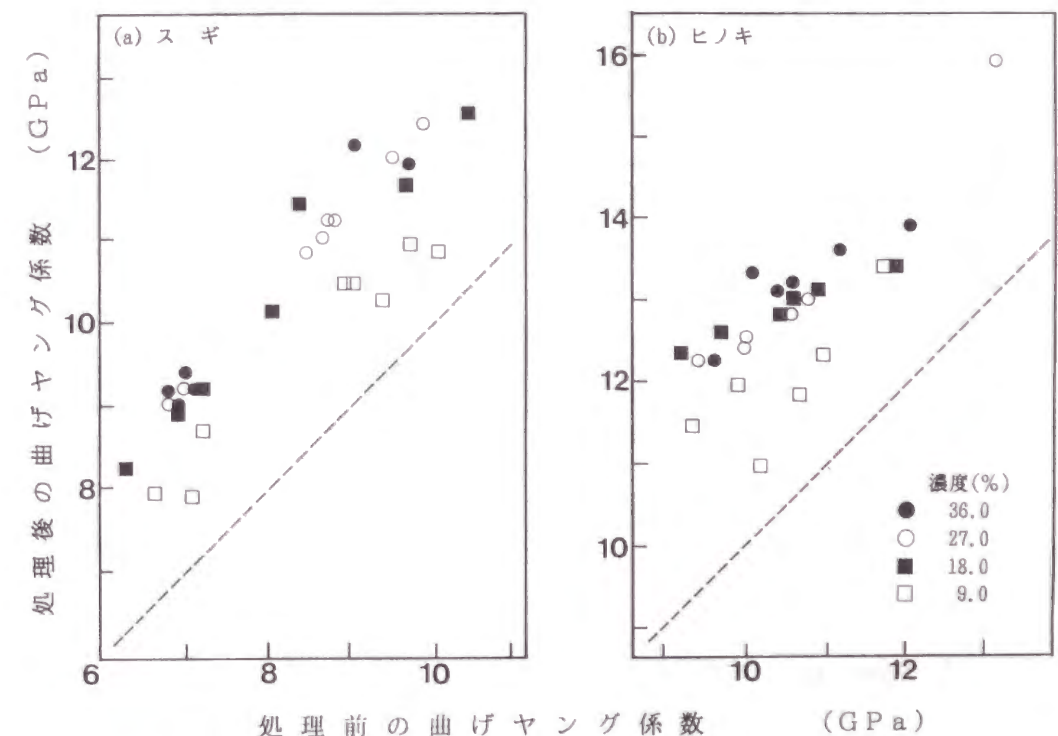


図 5-1 グリオキザール樹脂処理に伴う曲げヤング係数の変化



は、樹脂溶液の濃度の上昇とともに、細胞内腔に存在する樹脂の割合が増加することを示している。

曲げ強さ、比例限度および最大たわみ量を図 5-2 に示す。樹脂処理に伴い、曲げ比例限度は約 2 倍に上昇するが、曲げ強さにはほとんど変化が認められなかった。最大たわみ量は半減し、いずれの試験片も、荷重点下の引っ張り側で脆性破壊した。このようなじん性の低下は、ホルマール化においても観察されている<sup>18, 72)</sup>。その際、酸性触媒使用の有無、あるいは触媒の種類など、処理条件によって差はあるが<sup>18, 72)</sup>、湊は、架橋を形成する処理においてはじん性の低下が必ず付随する<sup>83)</sup>としている。一方、アセチル化した試験片の破壊形態は、無処理試験片とほぼ同様で、脆性破壊は生じない<sup>84)</sup>。

樹脂処理に伴う曲げ性能の変化については、スギとヒノキの間には明確な差異がないことから、ヒノキ試験片で認められた注入率の低下は、曲げ性能にはほとんど影響を及ぼさないと推察される。

#### 5.2.2.2 圧縮性能

縦圧縮試験の結果を図 5-3 に、また、部分圧縮試験の結果を図 5-4 に示す。圧縮強さは樹脂処理によって著しく改善された。部分圧縮試験においては、比例限縮み量が樹脂処理に伴い増加した。樹脂処理に伴う圧縮強さの上昇は、フェノール樹脂処理材などでも認められており<sup>85)</sup>、これらの処理においては、樹脂が細胞壁を補強し、さらに、内腔を充填したことがその原因であると考えられる。

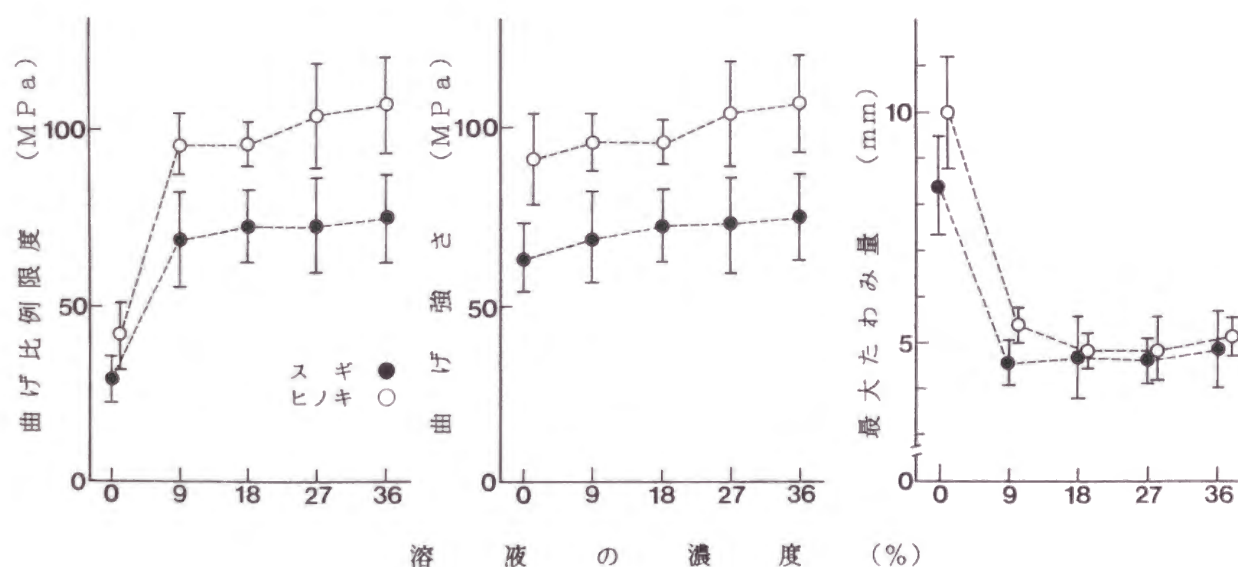


図 5-2 グリオキサール樹脂処理に伴う曲げ性能の変化

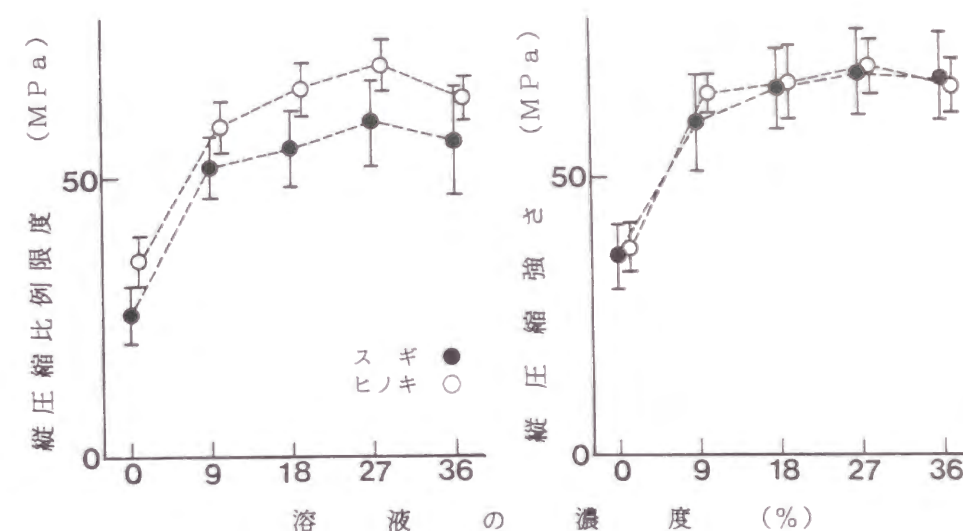


図 5-3 グリオキサール樹脂処理に伴う縦圧縮性能の変化

#### 5.2.3 本節の要約

グリオキサール樹脂処理に伴う強度性能の変化について検討するため、JIS Z 2101 に準拠した強度試験を実施した。樹脂溶液の濃度が 18.0% までは曲げヤング係数は上昇するが、それ以上の濃度では変化が認められなかった。これは、樹脂が細胞壁内に浸透し、細胞壁を補強する役割を果たした一方で、濃度の上昇とともに細胞内腔への樹脂の充填が主になった結果であると考えられる。また、曲げ比例限度は顕著に向上するが、曲げ強さには大きな変化はなく、最大たわみ量は半減した。試験片はすべて、荷重点下の引っ張り側で脆性破壊した。このような破壊形態はホルマール化など、架橋を伴う処理において一般に認められている。圧縮性能はフェノール樹脂処理<sup>5)</sup>など他の樹脂処理と同様、著しく改善された。

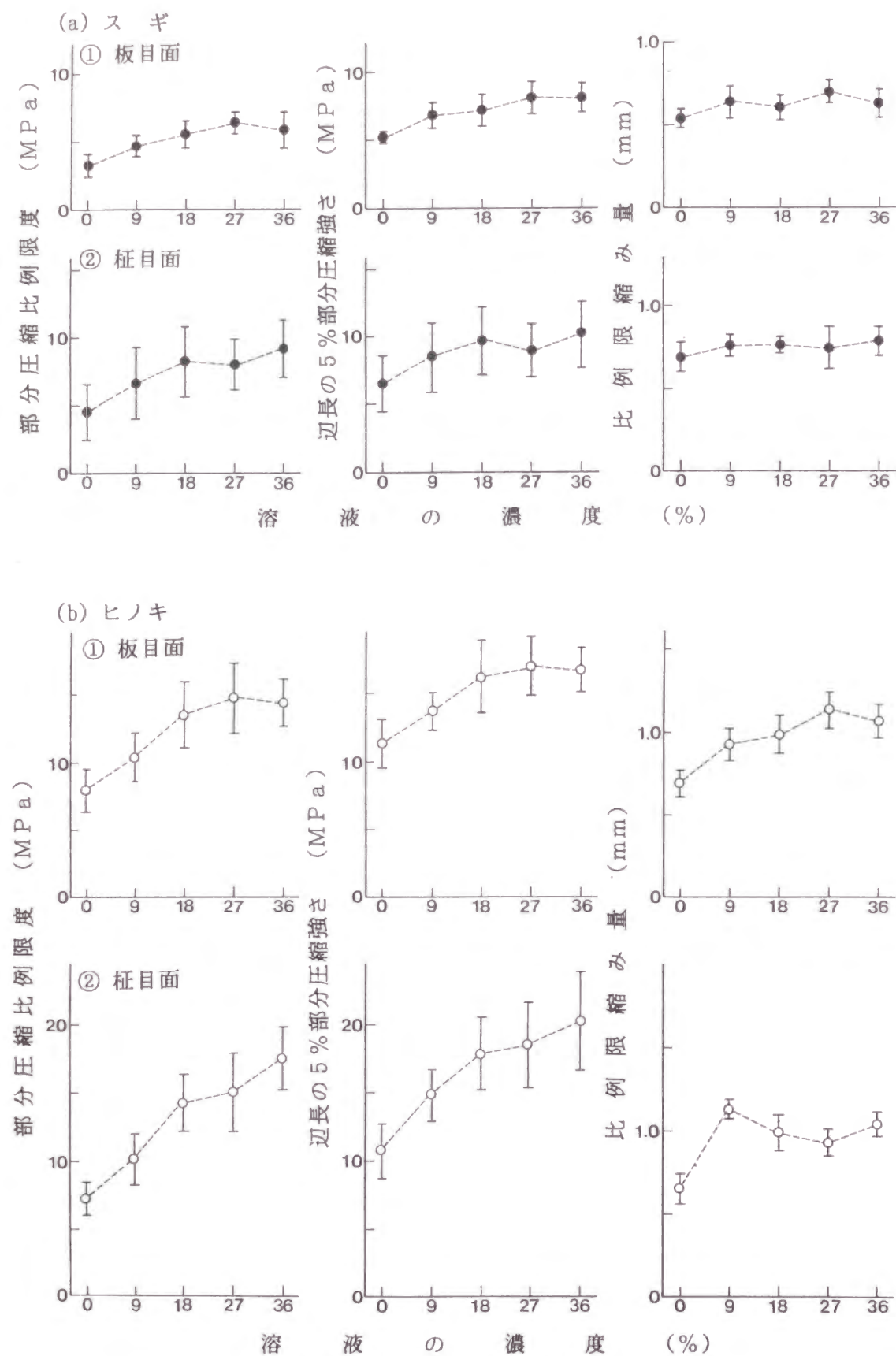


図 5-4 グリオキサール樹脂処理に伴う部分圧縮性能の変化

### 5.3 DPGの混合が及ぼす強度性能への影響

#### 5.3.1 材料と方法

##### 5.3.1.1 材料

##### (a) 木材試験片

5.2と同様、20mm(T)×20mm(R)×350mm(L)に二方桁目木取りした気乾状態のスギ(*Cryptomeria japonica* D. Don) およびヒノキ(*Chamaecyparis obtusa* Endl.)辺材を供試試験片として、それを各試験区の曲げヤング係数がほぼ等しくなるように振り分けた。ただし、試験個数は1試験区当たりヒノキ材で15体以上、スギ材で20体以上とした。

##### (b) 樹脂溶液および触媒

樹脂としては、尿素、グリオキサールおよびホルムアルデヒドのモル比が1:1:2.5のグリオキサール樹脂を用い、樹脂に対して重量比で、100:0~40:60のDPGを混合した。また、触媒としては塩化マグネシウムを、樹脂およびDPGの不揮発成分に対して6.4%加え、さらに蒸留水を加えることによって、全体の濃度を9.0~36.0%(w/v)に調製した。

##### 5.3.1.2 方法

##### (a) 樹脂処理

試験片の両木口面をシリコンゴム系の充填剤でシールした後、樹脂処理を行った。加圧注入缶を用いて、約40hPaの減圧下で8時間保持した後、樹脂溶液を導入し、続いて、約1.37MPaの加圧下で40時間保持し、試験片内部にまで十分に樹脂溶液を浸透させた。なお、樹脂溶液が材内部にまで、濃度勾配なく浸透したことの確認は、(2-1)式および(2-2)式によって求めることができる注入率が、ほぼ100%なったことと、加熱処理後の重量増加率と注入した樹脂溶液の濃度との間に、直線関係が得られることによった。

樹脂の注入を終えた試験片は、送風乾燥器を用いて60℃で30時間予備乾燥を行った後、80℃で10時間、100℃で3時間、120℃で3時間加熱後、最終的には150℃で3時間保持し、樹脂処理を完了した。ただし、一部の試験片では、60℃、100℃および120℃の段階で処理を終えた。

##### (b) 強度試験

20℃で相対湿度が65%の条件で平衡になるまで調湿した試験片について、JIS Z 2101に準拠して、曲げ試験、部分圧縮試験および縦圧縮試験を実施した。それぞれの樹脂処理条件ごとのヒノキ試験片の平衡含水率を表5-3および表5-4に示す。なお、スギ試験片についてもほぼ同様の傾向が認められた。



表 5-3 20℃で相対湿度が65%での試験片の平衡含水率 — 混合比および濃度との関係 —

混合比	濃 度 (%)				備 考
(樹脂 : DPG)	9.0	18.0	27.0	36.0	
100 : 0	7.1	7.6	7.8	7.9	無処理試験片 12.1% 処理温度 150℃
80 : 20	-	7.5	-	-	
60 : 40	-	8.0	-	-	
40 : 60	7.8	8.4	9.5	9.8	

表 5-4 20℃で相対湿度が65%での試験片の平衡含水率 — 処理温度との関係 —

処理温度 (℃)	平衡含水率 (%)	備 考
60	9.3	樹脂 : DPG = 40 : 60 濃度 18.0%
100	9.0	
120	8.6	
150	8.4	

## 5.3.2 結果と考察

### 5.3.2.1 曲げ性能

#### (a) DPGの混合比と曲げヤング係数

樹脂溶液の濃度を18.0%とし、DPGの混合比を変えたときの処理前後の曲げヤング係数を図 5-5に示す。スギ、ヒノキ材ともにDPGの混合比が高くなるにつれて、処理に伴う曲げヤング係数の増加は少なくなり、樹脂とDPGとの混合比を40 : 60とした試験片では、処理前後の曲げヤング係数の差は、ほとんど認められなくなった。表 5-3に示すように、DPGの混合率の増加に伴い、試験片の平衡含水率は若干高くなるが、その差は小さく、含水率の差が曲げ性能に大きな影響を及ぼすことはほとんどないと考えられる。樹脂単独で木綿セルロースを処理したとき、樹脂はセルロース間に架橋を形成するが、その繰り返し単位はStevensらによると1.55<sup>64)</sup>、また、Gonzalesらの結果<sup>62, 63)</sup>に基づいて計算すると2前後と少ない。それに対して、DPGを混合したときには、樹脂はDPGとも縮合反応し、木材成分間を架橋する分子の大きさは、樹脂単独処理のときに比べて大きくなると推測される<sup>59, 66-70)</sup>。一定荷重のもとで生じる木材成分間のすべりは、架橋の鎖が短い方が小さいと考えられ、したがって、DPGの混合率が増加するに従って架橋の鎖が長くなるため、試験片の曲げヤング係数は小さくなったと考えられる。また、DPGの混合率が高くなるにつれてバルキングは大きくなるので、単位断面積当たりの木材実質が減少することも一因で

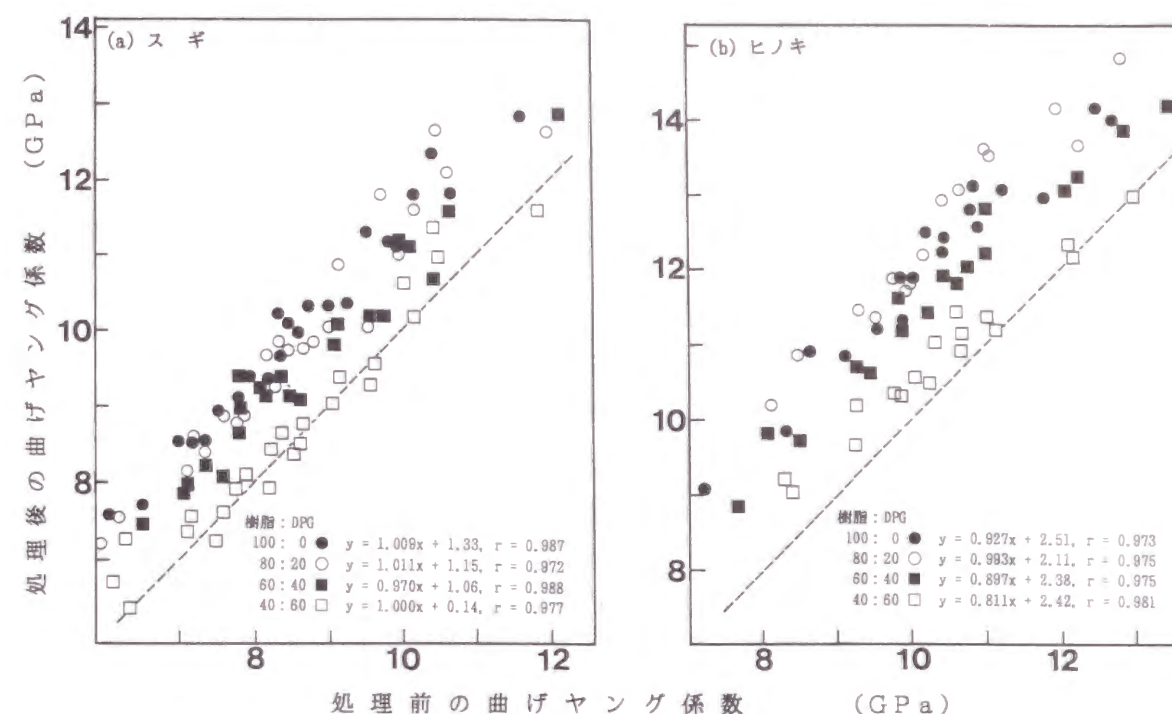


図 5-5 ジブロピレングリコールの混合比が異なる一連のグリオキザール樹脂処理に伴う曲げヤング係数の変化 (溶液の濃度: 18.0%)

あると思われる。さらに、混合比が50 : 50を越えたときには、反応に供されない過剰のDPGが存在すると推察されること<sup>59)</sup>から、それが水と同様にセルロース間の凝集力を低下させるように働いたために<sup>86)</sup>、混合比が40 : 60の試験片の曲げヤング係数は、特に低くなったと考えられる。

スギ材においては、回帰直線の傾きがいずれの試験区でも1に近く、樹脂処理に伴って一定値だけ曲げヤング係数が変化した。一方、ヒノキ材では、回帰直線の傾きは1よりも小さく、その傾向はDPGの混合比が増加するに従って顕著になった。処理前のスギ試験片の曲げヤング係数は大半が11GPa以下であるのに対して、ヒノキ試験片の曲げヤング係数はそれよりも高いものが多い、これらの試験片で、処理に伴う曲げヤング係数の上昇幅が小さくなっていることが一因であると考えられる。ヒノキ材についても、処理前の曲げヤング係数が11GPa以下の試験片に限ると、回帰直線の傾きは1に近くなった。したがって、グリオキザール樹脂処理によって、曲げヤング係数を改善することができるのは、比較的その値が低い試験片に限られることが示された。

#### (b) 樹脂溶液の濃度と曲げヤング係数

グリオキザール樹脂とDPGとの混合比を40 : 60とし、処理溶液の濃度を4段階に変えた

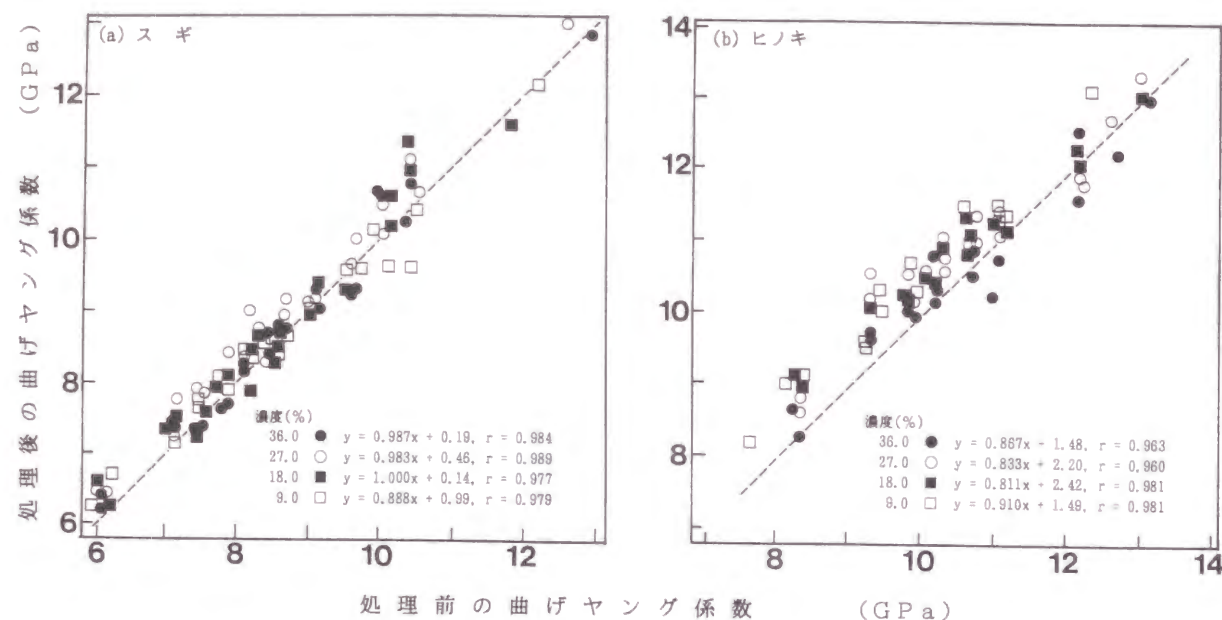


図 5-6 ジプロピレングリコール混合時の処理溶液の濃度と処理に伴う曲げヤング係数の変化との関係 (樹脂:DPG=40:60)

ときの処理前後の曲げヤング係数を図 5-6 に示す。5.2 で報告したとおり、樹脂単独処理をしたときには、所定の濃度までは曲げヤング係数は増加したのに対して、DPG を 40 : 60 の割合で混合したときは、重量増加率と曲げヤング係数との間には明確な関係が認められなかった。

#### (c) DPG の混合比と曲げ強さ

DPG の混合比と曲げ比例限度、曲げ強さおよび最大たわみ量との関係を図 5-7 に示す。曲げ強さは DPG の混合比には関係なく、ほぼ一定値を示した。また、曲げ比例限度も DPG の混合比が 40 : 60 のときに若干低くなる程度であった。曲げヤング係数は前述のとおり、DPG の混合比が高くなるにつれて低下する傾向が認められたが、このように、曲げ強さにはほとんど変化が認められなかったのは、DPG の混合に伴ってじん性の低下が緩和されたためと考えられる。すなわち、樹脂単独処理をした試験片はすべて、比例限度内において荷重点下で引っ張り破壊し、2 つに分割する脆性的な破壊形態を示した。それに対して、樹脂と DPG との混合比が 40 : 60 の試験片では、破壊はすべて比例限度を越えてから発生し、せん断破壊の形態を示す試験片もあった。

#### (d) 処理温度と曲げ強さ

次に、処理温度が曲げ性能に及ぼす影響について検討した。ヒノキ材の結果を図 5-8 に

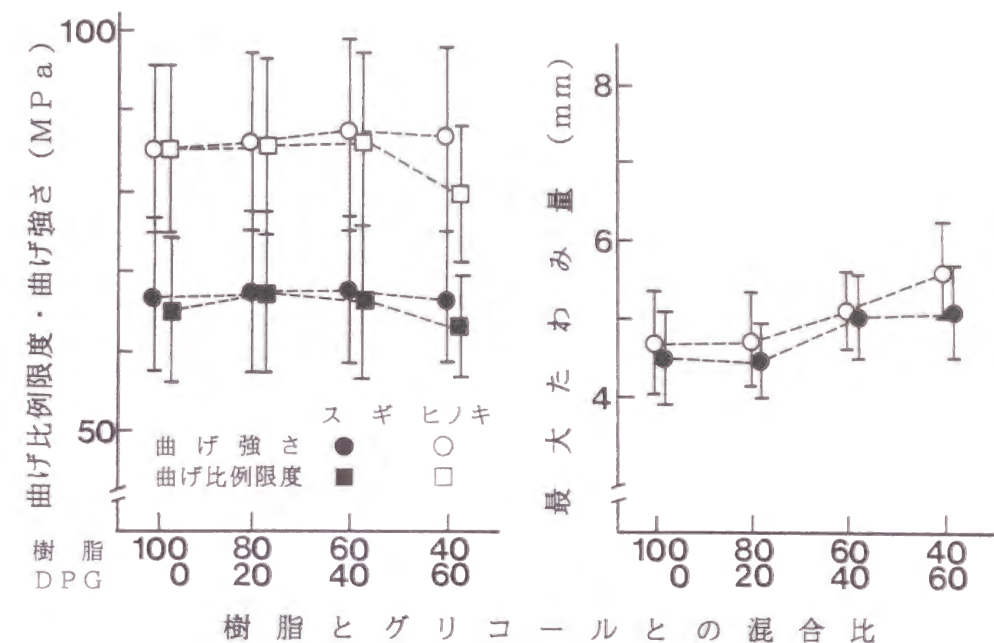


図 5-7 ジプロピレングリコールの混合比と樹脂処理試験片の曲げ性能との関係 (溶液の濃度:18.0%)

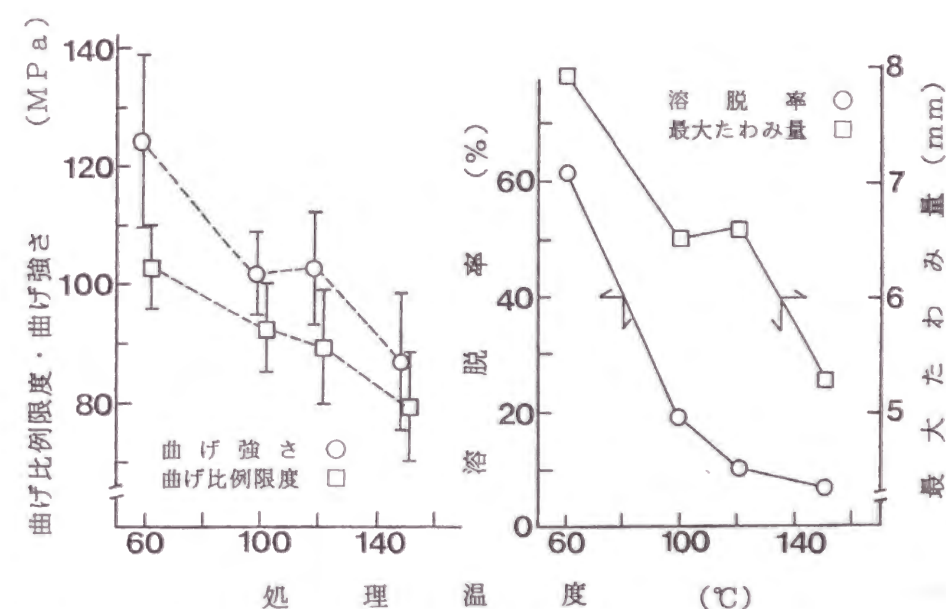


図 5-8 処理温度と樹脂処理試験片の曲げ性能との関係 (樹脂:DPG=40:60, 溶液の濃度:18.0%)



示す。樹脂の溶脱率は150℃と120℃では、ほぼ同じであるが、150℃のときに比べて120℃では、曲げ強さ、曲げ比例限度ともに15%以上向上した。また、60℃では樹脂のおよそ60%がまだ水に可溶な状態であるが、そのときに最も高い曲げ強さが得られ、150℃のときに比べて約40%高い値になった。処理温度を下げることによって、処理試験片の破壊形態は、無処理試験片のそれと類似するようになり、荷重点下で引っ張り破壊し2つに分割する、いわゆる脆性破壊を示す試験片は全く認められず、最大たわみ量は無処理試験片のそれに近づいた。

設定した範囲内では、処理温度は曲げヤング係数にはほとんど影響を与えないことから、処理温度の上昇に伴う曲げ強さの低下は、試験片のじん性が低下した結果であると考えられる。さらに、加熱処理に伴うこのような処理試験片の脆弱化は、設定した加熱温度および時間から考えて、木材自体の劣化によって生じるのではなく、樹脂が三次元網目化し、また、木材の水酸基と架橋構造を形成するために生じると推察される。処理温度が高いほど、樹脂の三次元網目化ないしは架橋の形成が進むことは、5.3.2.2で述べるように、処理温度が高い試験片ほど圧縮強さが高いことや、第4章で述べたように同一の溶脱率では、処理温度が高い試験片ほど高い寸法安定性が維持されていること<sup>58)</sup>などから推察した。

### 5.3.2.2 圧縮性能

#### (a) DPGの混合比と圧縮性能

DPGの混合比を変えて調製した試験片の縦圧縮強さおよび部分圧縮強さを図5-9に示す。DPGの混合比が増加するにつれて、圧縮強さは減少する傾向にある。前述したとおり、DPGの混合比が増加したことによる平衡含水率の上昇はわずかである。また、混合比が50:50までは溶脱率が小さいことや<sup>59, 60)</sup>、Vigoの結果<sup>70)</sup>から推察すると、試験片内には遊離のDPGはほとんど存在せず、混合したDPGは樹脂との反応に供されて、安定した構造になっていると考えられる。したがって、処理薬剤自体の硬度はDPGの混合により低下したとは考えにくく、DPGの混合比の増加に伴う圧縮強さの低下は、その混合比が50:50まではバルキングの増大によると考えられる。また、混合比が40:60では、それに加えて遊離のDPGの存在も一因であると思われる。

#### (b) 処理温度と圧縮性能

処理温度を変えて調製したヒノキ樹脂処理試験片の圧縮性能を図5-10に示す。処理温度が高くなるにつれて、圧縮強さは明らかに高くなった。曲げ試験の結果によっても考察したとおり、60℃では溶脱率は約60%、100℃では約20%であるのに対して、120℃以上

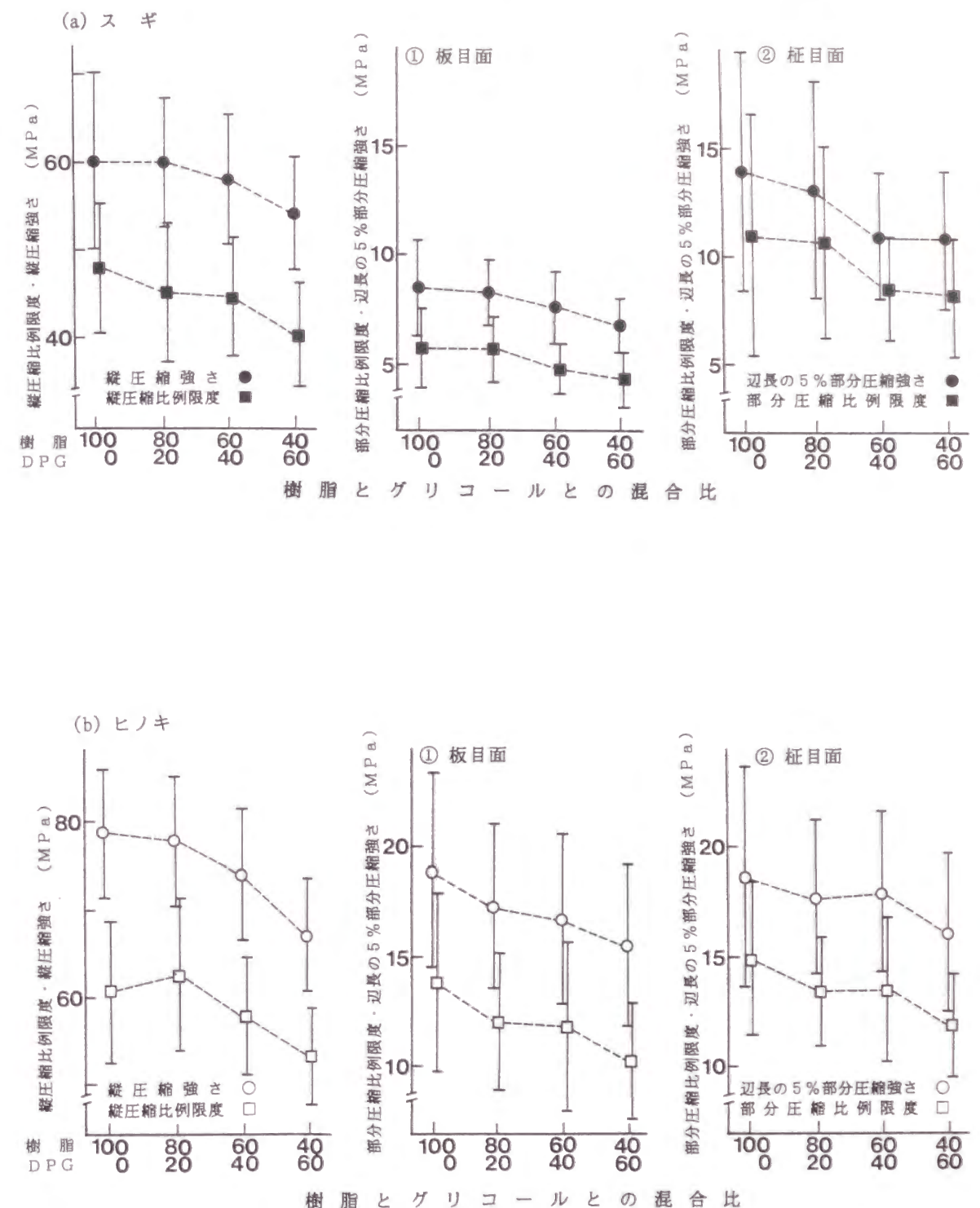


図 5-9 ジブロピレングリコールの混合比と樹脂処理試験片の圧縮性能との関係  
(溶液の濃度: 18.0%)



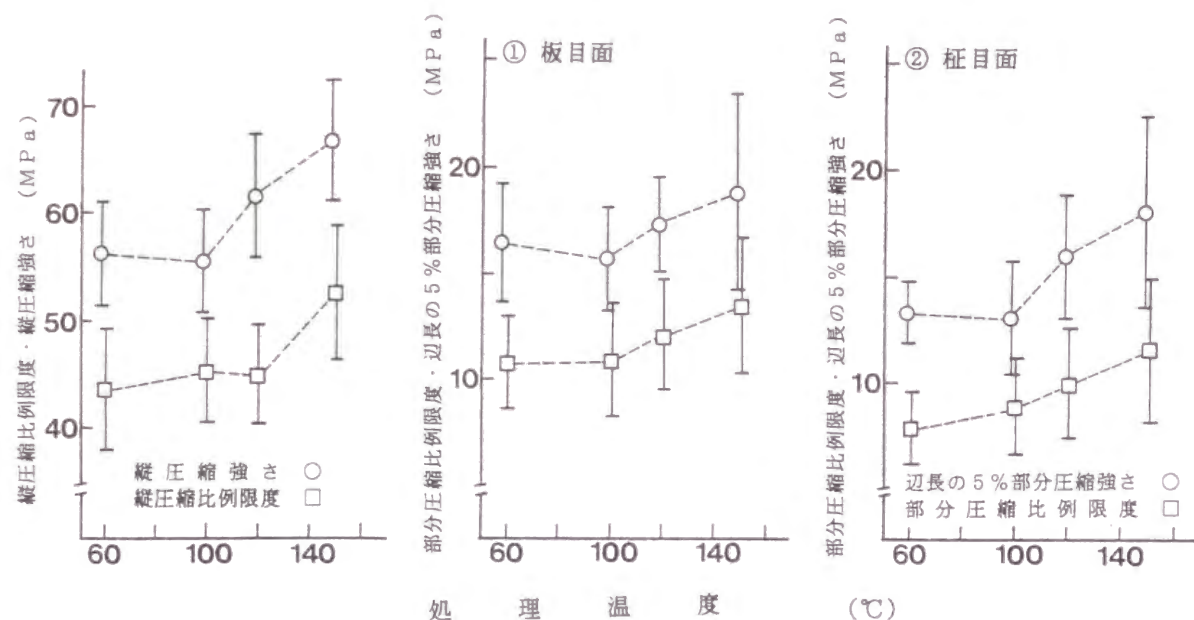


図 5-10 処理温度と樹脂処理試験片の圧縮性能との関係  
(樹脂: DPG = 40 : 60, 溶液の濃度: 18.0%)

では処理薬剤はほぼ完全に不溶化している。したがって、処理温度が低いときには、遊離のDPGや未反応の樹脂が多く存在すると予想され、その結果として、試験片の圧縮強さも低くなったと考えられる。また、処理温度が120℃と150℃のときで、試験片の圧縮強さが異なったのは、処理温度によって、三次元網目構造や架橋の形成の程度が異なったためと考えられる。

2.2.3.4において述べたとおり、ブリネル硬さも処理温度の上昇とともに向上した。

### 5.3.3 本節の要約

グリオキザール樹脂処理時に混合するDPGが、処理試験片の強度性能に及ぼす影響について検討した。グリオキザール樹脂処理を行うことによって、曲げヤング係数は上昇するが、DPGの混合比が増加するに従って、その幅は小さくなった。しかし、曲げ強さはDPGの混合比に関係なくほぼ一定値を示した。これは、引っ張り破壊とともにせん断破壊を示す試験片も認められるなど、DPGの混合によって試験片の脆性が緩和された結果であると考えられる。一方、圧縮強さはDPGの混合比が増加するに従って低下したが、これはDPGの混合によって、バルキングが大きくなったためと推察される。

処理温度との関係において、曲げヤング係数は変化しないのに対して、曲げ強さおよび比例限度は処理温度を低くすると、明らかに高い値を示し、また、そのときには、脆性的な破壊は認められなくなった。一方、圧縮強さは、処理温度が高い試験片の方が大きな値

を示した。これは、高い処理温度では、樹脂の3次元網目化および木材成分との架橋が進行した結果であると考えられる。

### 5.4 本章のまとめ

グリオキザール樹脂処理を行うことによって、木材試験片の強度性能がどのように変化するかについて検討した。まず、グリオキザール樹脂単独で処理を行った結果、曲げヤング係数は樹脂溶液の濃度が18.0%までは上昇したが、それ以上の濃度では一定値を示した。これは、樹脂が細胞壁内に浸透し、細胞壁を補強する役割を果たすとともに、溶液の濃度が高くなると、内腔への充填が主体になった結果であると考えられる。曲げ比例限度は処理に伴って著しく改善されるが、曲げ強さはほとんど変化がなく、最大たわみ量は半減した。試験片はすべて比例限度内において、荷重点下で引っ張り破壊し2つに分割する、いわゆる脆性的な破壊形態を示した。圧縮強さは、フェノール樹脂処理など他の樹脂処理と同様で、顕著に上昇した。

続いて、DPG混合の影響について検討した結果、その混合比が増加するに従って、曲げヤング係数の上昇幅は小さくなったが、曲げ強さにはほとんど変化が認められなかった。これは、DPGの混合比を多くすることによって、処理に伴うじん性の低下が緩和されたためであると考えられる。一方、圧縮強さはDPGの混合比が増加するに従って低下したが、これはDPGの混合によって、バルキングが大きくなったためと推察される。

処理温度との関係においては、処理温度を高くするほど、試験片の曲げ強さは低下した。これは試験片のじん性が低下した結果であると考えられるが、処理温度が高いほど、樹脂は三次元網目化し、架橋の形成が顕著になったためであると推察した。このとき、圧縮強さは処理温度の上昇とともに高い値を示した。また、処理に伴うじん性の低下は、ホルマール化など、木材成分間の架橋を伴う処理において常に認められている。



## 第6章 グリオキザール樹脂処理による圧縮変形の固定<sup>80)</sup>

### 6.1 はじめに

グリオキザール樹脂処理は寸法安定性の改善を主な目的としているが、併せて、スギ等の軟質針葉樹材の圧縮強さや硬度が顕著に改善されることは、第2章や第5章において述べたとおりである。しかし、硬度や圧縮強さの改善のみを目的とするときには、樹脂の加圧注入処理は作業性や製造コストの面から見て、実用化は困難であると考えられる。簡易に木材表面の硬度を改善する方法としては、横方向に木材を圧縮し、変形を与える処理が考えられるが、圧縮変形は乾湿繰り返しに伴って顕著に回復する<sup>33-35)</sup>。このような圧縮木材を実用の材料とするためには、変形の固定が不可欠であると考えられるが、井上らはフェノール樹脂処理<sup>36-38)</sup>、メラミン樹脂処理<sup>39)</sup>、熱処理<sup>40)</sup>、高温高圧蒸気処理<sup>41)</sup>およびホルマール化<sup>42)</sup>などによって永久固定を試み、これらのことから、変形の固定化の方法として、1)軟化の防止、2)架橋の形成、および3)回復力の解放の3とおりを提案した<sup>31)</sup>。

第2章および第3章において述べたとおり、グリオキザール樹脂による木材の寸法安定性の発現は、バルキングや吸湿性の低下、および架橋の形成のいずれにも起因していると考えられること<sup>67, 68)</sup>から、グリオキザール樹脂は、変形を効率的に固定する可能性を持っている。さらに、本章では、圧縮方法として熱ロールプレスを採用したが、その特徴は、装置が簡便であること、材表面を中心に組織の圧密化が連続的に図れることなどであり、イニシャルコストや作業性の面から、最も実用的な圧縮技術の一つであると考えられる。実際、ロール間を通過させるだけで、木材の比重を顕著に増加させることなく、表面硬度が顕著に上昇したほか、表面光沢や平滑度などにも改善が認められた<sup>32)</sup>。しかし、その処理だけでは圧縮変形した組織は、水分の吸脱着に伴い顕著に回復した<sup>32)</sup>。また、連続的な表面圧縮処理については他にも報告例があるが<sup>45-48)</sup>、圧縮変形の固定に関する検討はなされていない。

本章では、あらかじめグリオキザール樹脂を含浸させたスギ辺材試験片に対して、熱ロールプレスを用いて圧縮処理を行うことにより、変形の固定を試みたが、樹脂含浸方法の簡易化を試みるなど、実用化に視点をのいた検討も併せて行った。

### 6.2 材料と方法

#### 6.2.1 材料

木材試験片として、気乾状態（含水率13.5%）で幅9.0cm、長さ40cm、厚さ $3.05 \pm 0.03$  mmのスギ(*Cryptomeria japonica* D. Don) 辺材板目板を、1試験条件当たり6体用いた。なお、気乾比重の平均値は0.38であった。

#### 6.2.2 方法

##### 6.2.2.1 樹脂溶液とその調製

尿素、グリオキザールおよびホルムアルデヒドのモル比が1 : 1 : 2.5のグリオキザール樹脂に対して、重量比で同量のDPGを混合し、さらに両者の不揮発成分に対して、6.4%の塩化マグネシウムを触媒として添加した。なお、濃度は蒸留水を加えることにより、2.3~36.0% (w/v) に調製した。

また、グリオキザール樹脂処理との比較のために、メラミンとホルムアルデヒドのモル比が1 : 2.5のメラミン樹脂（住友化学工業（株）スミレーズレジン607シロップ、平均分子量約220）を用いた。このときも、触媒には塩化マグネシウムを、樹脂の不揮発成分に対して6.4%添加し、さらに、蒸留水を加えることにより、濃度を10.0および20.0%に調製した。

##### 6.2.2.2 樹脂処理

木材試験片への樹脂溶液の含浸は、表6-1に示すように加圧注入および浸漬の2つの方法によった。浸漬は実用化を重視して、樹脂処理をできるだけ簡便にするために実施したが、その際、樹脂溶液の注入量を増加させることを目的として、一部の試験片では浸漬前にロールプレスを用いて、試験片の厚さに対して10、20および40%の圧縮処理を常温で施した。なお、加圧注入処理では、試験片を樹脂溶液に浸漬した後、40hPa以下の減圧下で2時間、続いて約0.98MPaの加圧下で2時間維持するという条件を用いた。また、浸漬は約20時間、常温での処理とした。含浸処理前後の重量差から樹脂溶液の吸収量を算出した後、50℃の送風乾燥器中で48時間以上静置し、ほぼ恒量になるまで乾燥した。このとき、無処理試験片の含水率は約2%であった。

##### 6.2.2.3 熱ロールプレスによる木材試験片の圧縮

図6-1に示すような1対のロールを持った熱ロールプレス（住友林業（株）ウッドタフナー）を用いて、ロール表面温度を210℃、周速を約2.7m/minとして木材試験片の圧縮を行った。この条件は、樹脂の反応をできるだけ促進する意味で、当装置における最高温度と、安定した回転速度が得られる最低の周速である。さらに、ロールに過剰な負荷がかか



表 6-1 樹脂処理条件と樹脂溶液の吸収量および重量増加率，ならびにロール通過後の試験片の厚さ，密度および損傷の程度

記号	前処理 <sup>a)</sup> (圧縮率，%)	樹脂処理		ロール通過後 <sup>b)</sup> の加熱時間 <sup>c)</sup> (時間)	樹脂溶液の吸収量 (g/cm <sup>3</sup> )	重量増加率 (%)	試験片の厚さ (mm)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	損傷の程度 <sup>d)</sup>
		方 法	濃 度 ( % )						
I-1	—	樹脂とDPG との混合溶 液を加圧注 入	36.0	2.0	0.86 (0.09) <sup>d)</sup>	85.9 (20.1) <sup>d)</sup>	2.48 (0.11) <sup>d)</sup>	0.73 (0.05) <sup>d)</sup>	2.7
I-2			18.0	0.5	0.90 (0.06)	50.9 ( 9.6)	2.05 (0.15)	0.74 (0.08)	0.3
I-3					0.89 (0.07)	45.7 ( 8.4)	2.05 (0.13)	0.71 (0.07)	
I-4			13.5	2.0	0.87 (0.05)	43.8 ( 5.4)	2.05 (0.10)	0.70 (0.07)	0
I-5					0.89 (0.05)	34.8 ( 7.0)	1.99 (0.10)	0.66 (0.04)	
I-6					0.90 (0.04)	26.1 ( 4.8)	1.90 (0.07)	0.66 (0.07)	
I-7		液を加圧注 入	9.0	0.5	0.88 (0.06)	22.3 ( 4.8)	1.87 (0.09)	0.65 (0.08)	0
I-8					0.89 (0.05)	22.5 ( 4.8)	1.86 (0.08)	0.66 (0.10)	
I-9			4.5	2.0	0.86 (0.05)	12.2 ( 1.8)	1.60 (0.04)	0.70 (0.11)	0
I-10					0.84 (0.07)	7.2 ( 1.1)	1.52 (0.02)	0.71 (0.10)	
D-1	—	樹脂とDPG との混合溶 液への浸漬	36.0	2.0	0.27 (0.14)	23.5 (14.4)	1.67 (0.06)	0.73 (0.14)	1.3
D-2			18.0		0.25 (0.07)	12.0 ( 5.2)	1.67 (0.05)	0.70 (0.10)	0.2
D-3			13.5		0.22 (0.12)	8.4 ( 5.7)	1.54 (0.12)	0.72 (0.05)	0
D-4			9.0		0.23 (0.08)	6.7 ( 4.0)	1.46 (0.06)	0.71 (0.08)	0
D-5			4.5		0.24 (0.11)	4.9 ( 2.7)	1.44 (0.04)	0.72 (0.07)	0
D-6			2.3		0.30 (0.16)	2.3 ( 1.3)	1.46 (0.02)	0.68 (0.10)	0
D-7		10 20 40	9.0	2.0	0.31 (0.08)	7.0 ( 3.7)	1.48 (0.07)	0.72 (0.10)	0
D-8					0.36 (0.08)	8.7 ( 3.9)	1.52 (0.07)	0.72 (0.10)	0
D-9					0.45 (0.02)	10.9 ( 2.6)	1.57 (0.07)	0.72 (0.08)	0
M-1		メラミン樹 脂水溶液を 加圧注入	20.0	2.0	0.90 (0.02)	43.9 ( 5.5)	1.78 (0.05)	0.84 (0.09)	1.3
M-2			10.0		0.88 (0.03)	21.3 ( 3.8)	1.49 (0.04)	0.84 (0.08)	0.3

a) 樹脂溶液の浸透性を改善するために実施した。  
b) 樹脂の反応を促すために150℃での加熱処理を実施した。  
c) 以下の示す基準で評価し、その平均値をもって損傷の程度とした。  
0: 損傷なし，1: 表面に微細なひびが発生，2: 試験片の周辺部に欠損が発生，3: 試験片の中央部付近で2つに分断  
d) 平均値と標準偏差 ( $\sigma_{n-1}$ )

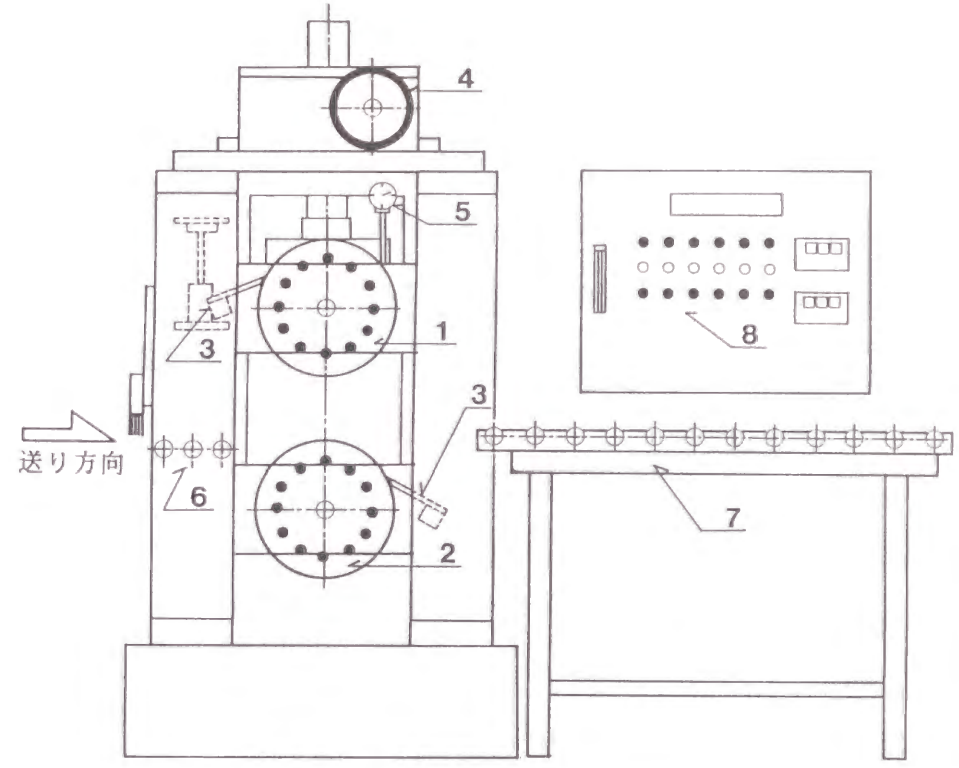


図 6-1 熱ロールプレスの概略

1: 上部ロール，2: 下部ロール，3: ブレード，4: 上部ロール昇降ハンドル  
5: ダイアルゲージ，6: 送り側フリーロール，7: 取り出し側フリーロール，  
8: コントロールパネル

り，周速が遅くなるのを防ぐために，樹脂処理をした試験片については，ロール間隔を初めに2.4mmに設定し，試験片を通過させた後，1.8mm，さらに1.2mmへとロール間隔を変えて圧縮処理を行った。ただし，1.2mmでの処理を3回行ったので，1つの試験片について合計5回ロール間を通過させることになった。ロール通過直後の樹脂処理試験片の含水率については，全乾法によって求めることができないが，樹脂溶液の濃度と吸収量，重量増加率，および試験片の全乾比重（約0.33）から計算すると1.2%になった。さらに，五酸化リンを入れたデシケータ中に試験片を放置した結果から，常法の計算式に基づいて求めた含水率は0.5%以下であった。

また，樹脂処理をしなかった試験片については，表 6-2に示すように最終的には2.5～1.2mmにロール間隔を設定して圧縮処理をしたが，このときも，0.6mmを越えない範囲で段階的にロール間隔を狭め，また，最終設定のロール間隔での処理を3回行ったので，試験片の通過回数は3～5回となった。ロール通過後の試験片の含水率は0.5%以下であった。



表 6-2 ロール間隔を変えて調製した樹脂未注入試験片の  
圧縮直後の厚さならびに密度

記号	ロール間隔 (mm)	試験片の厚さ (mm)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )
U-1	1.2	1.46 (0.05) <sup>a)</sup>	0.69 (0.09) <sup>a)</sup>
U-2	1.6	1.80 (0.02)	0.62 (0.06)
U-3	2.0	2.12 (0.02)	0.47 (0.06)
U-4	2.5	2.37 (0.02)	0.42 (0.06)
U-5	無処理	3.05 (0.02)	0.38 (0.06)

<sup>a)</sup> 平均値 (標準偏差  $\sigma_{n-1}$ ).

試験片がロールを通過した後、できるだけ速やかに、予め設定しておいた6か所の基準点において、試験片の厚さをマイクロメータを用いて測定し、その平均を求めた。

#### 6.2.2.4 ロール通過後の加熱処理

圧縮を終えた試験片の一部は、樹脂の反応を促すために、150℃の送風乾燥器中に入れ、0.5ないし2時間、加熱処理を行った。樹脂処理をしていない試験片についても、150℃で2時間の加熱処理を行った。

#### 6.2.2.5 試験片の外観

樹脂処理をしていない試験片では、熱ロールプレスによる圧縮で割れなどの巨視的な欠陥が生じることはないが、樹脂処理をした試験片について、以下のような基準で試験片に生じる欠陥について肉眼観察を行い、それぞれの試験条件ごとに6体の試験片の平均評価値を算出した。さらに、割れが生じた一部の試験片については、割れ発生部位から薄片を採取し、光学顕微鏡による観察を行った。

0 : 欠陥が認められない

1 : 表面に微細な割れが発生

2 : 追い杭になる試験片の周辺部に欠損が発生

3 : 試験片の中央部付近で2つに分断

#### 6.2.2.6 圧縮変形した組織の回復試験

回復試験に供するため、圧縮変形後、試験片から速やかに繊維方向に7cmを切り出し、試験片の重量を測定した。さらに、木口面からの吸湿の影響とマイクロメータによる測定誤差を防ぐために、試験片中央付近で、表面に広く早材部が出ている平坦な部位に、厚さ測定のための基準点を設定した後、20℃で相対湿度が65%の恒温室に2日間、60℃の送風乾燥器中に24時間静置し、試験片の重量および基準点の厚さを測定した。厚さの変化につ

いては、このとき測定した値を基準 ( $\pm 0$ ) とした。その後、30℃で相対湿度を90%に調整した恒温恒湿器中に8時間、続いて60℃の送風乾燥器中に16時間静置した。この24時間周期の乾湿繰り返し試験を5回行った後、樹脂処理時と同様の条件を用いて、試験片内に十分に水を注入し、続いて60℃で48時間乾燥させた。さらに、加圧注入処理をした試験片については、十分量の水で2時間煮沸した後、60℃で48時間乾燥させた。それぞれの段階で重量および厚さを測定した。樹脂処理に伴う木材自体の吸湿性の変化を明確にするために、樹脂には吸湿性がなく、樹脂処理試験片の吸湿性はすべて木材に負っているという仮定のもとで、(6-1)式により1回目吸湿時の含水率を求めた。なお、1～5回目の吸湿時の含水率には、大きな差がなかった。

$$U(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (6-1)$$

ここで、 $W_1$ 、 $W_2$ はそれぞれ、加熱処理直後および1回目の吸湿試験後の試験片の重量、 $W_0$ は樹脂処理前の木材試験片の全乾重量を示す。

### 6.3 結果と考察

#### 6.3.1 樹脂処理および圧縮変形処理に伴う試験片の変化

##### 6.3.1.1 含浸方法と樹脂溶液の吸収量および重量増加率との関係

樹脂溶液の吸収量および重量増加率を表6-1に示す。加圧注入法を用いると、樹脂溶液は0.84g/cm<sup>3</sup>以上試験片に吸収された。樹脂溶液の比重は濃度によって異なるが、1.0～1.1の範囲内で、また、木材試験片の比重から推測される空隙率は約80%であることから、ほぼ理論最大注入量と等しい吸収量が得られたと思われる。したがって、標準偏差を平均値で除して得られる変動係数は、ほぼ10%以下であった。それに対して、浸漬法では、吸収量は加圧注入法の30%前後で、変動係数も30～50%となった。そこで、ロールプレスを用いて10、20および40%の前圧縮を実施したところ、吸収量は0.23g/cm<sup>3</sup>から、それぞれ0.31、0.36および0.45g/cm<sup>3</sup>へと増加し、変動係数も小さくなった。試験片の厚さは、浸漬処理後にはほぼ元の状態に回復していた。有馬<sup>87)</sup>、飯田<sup>88)</sup>あるいは酒井<sup>89)</sup>は、平盤プレスを用いて圧縮処理を行うことにより、浸透性が改善されることを報告しているが、ロールプレスでの実験結果はそれらと一致している。



樹脂処理を終えた試験片の重量増加率は、樹脂溶液の吸収量およびその濃度と比例した。また、圧縮処理後に実施した加熱処理によって、試験片に付与される重量増加率は減少した。樹脂溶液の吸収量と濃度から計算できる理論上の重量増加率と、実際に付与された重量増加率との関係については、後者は前者に比べて低い値を示し、さらに、分子量の低いグリコールを混合したときに、その傾向は顕著であった<sup>6.7)</sup>。これは、縮合により発生した水やホルムアルデヒドが反応系から除かれたことと、混合したグリコールが蒸発したことが原因であると推察した<sup>6.7)</sup>。したがって、ロール通過後の加熱時間が長いほど、重量増加率が低くなったのも、縮合反応が進んだこととDPGの蒸発が原因であると推察できる。

#### 6.3.1.2 樹脂処理条件と圧縮処理後の試験片厚さとの関係

処理条件ごとの圧縮処理後の試験片の厚さを表 6-1 に示す。いずれの場合もロール間隔を 1.2mm としたが、試験片の重量増加率が大きくなるほど、ロール通過後の試験片の厚さは大きな値を示した。すなわち、残留変形量は小さくなることが明らかになった。グリオキザール樹脂を加圧注入をした試験片では、図 6-2 に示すように重量増加率と処理直後の残留変形量との間には直線的な関係が成立した。比重の異なる数種の木材試験片を供試し

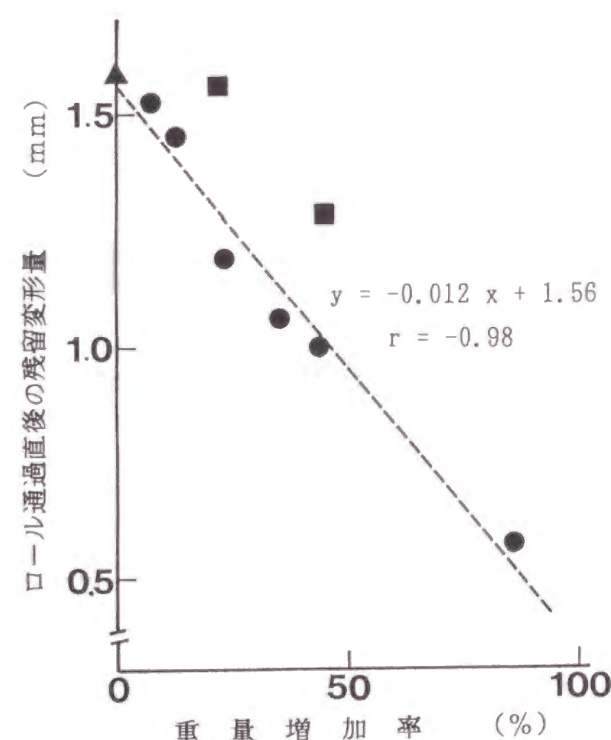


図 6-2 樹脂処理に伴う重量増加率とロール通過後の試験片の厚さとの関係  
●：グリオキザール樹脂とジプロピレングリコールとの混合溶液加圧注入、  
■：メラミン樹脂加圧注入、▲：未注入  
(ロール間隔：1.2 mm)

て、熱ロールプレスによる圧縮処理を実施したときには、試験片の比重が高いほど、ロール通過後の残留変形量は小さくなった<sup>3.2)</sup>。このことから、樹脂溶液の濃度が高くなるにつれて、残留変形量が小さくなったのは、一つには、樹脂処理に伴い試験片の比重が増加したためであると推察される。また、グリオキザール樹脂処理では、樹脂溶液の濃度の上昇と共に、バルキングが大きくなることが知られており<sup>6.7), 6.8)</sup>、樹脂溶液の濃度によって残留変形量が異なったのは、細胞壁の膨潤状態の差であるとも考えられる。メラミン樹脂処理によるバルキングは、グリオキザール樹脂処理時よりも明らかに小さいが<sup>4.9), 5.0), 6.7), 6.8)</sup>、前者よりも後方で残留変形量は顕著に小さくなった。このことも、細胞壁の膨潤状態が、残留変形量に影響を及ぼしているという上述の推察を支持している。

#### 6.3.1.3 圧縮処理後の試験片の外観について

ロール通過後の試験片の外観について、肉眼観察を行った結果を表 6-1 に示す。13.5%以下の濃度でのグリオキザール樹脂処理においては、巨視的な欠陥が認められなかったのに対して、18.0%の樹脂溶液を用いると、圧縮処理に伴って、一部の試験片の表面に微細な割れが認められ、さらに、36.0%の樹脂溶液で処理すると、追い栓となる試験片周辺部に欠損が生じたり、試験片の中央部から分断されるなどの顕著な欠陥が生じた。このような欠陥は、加圧注入処理材で特に著しく、36.0%の樹脂溶液を加圧注入した試験片は、以降の回復試験には供し得なかった。

36.0%の樹脂溶液で処理をしたとき、スギ試験片では約80%の重量増加率が得られたが、この試験片の全乾から飽水時までの吸水量は約0.6g/cm<sup>3</sup>であった<sup>6.7)</sup>。本章において設定した圧縮率は約60%であり、36.0%の樹脂溶液を加圧注入した試験片では、空隙率に等しいかそれ以上の圧縮処理をした可能性がある。したがって、圧縮処理の際に生じた顕著な破損は、部分的にしても圧縮率が空隙率を越えたためと考えられる。しかしながら、それ以下の濃度の樹脂溶液で処理をした試験片では、圧縮率は明らかに空隙率以下であると思われる。そこで、発生した割れを光学顕微鏡によって観察した結果、破壊は主に細胞間層で発生していることが判った。第3章でも述べたように、DPGを混合したときには試験片のバルキング率と全膨潤率との和は、無処理試験片の全膨潤率に比べて大きいことから、グリオキザール樹脂の浸透性は水と同等かそれ以上に高く、リグニンの豊富な細胞間層にまで及んでいると推察した<sup>6.8)</sup>。したがって、一部の樹脂処理試験片で認められた微細な割れは、グリオキザール樹脂およびDPGが細胞間層にまで浸透し、反応した結果、細胞間層が脆弱化したことが原因であると考えられる。



## 6.3.2 回復試験に伴う試験片厚さの変化

### 6.3.2.1 加圧注入処理をした試験片について

初めに、樹脂溶液の濃度が変形の固定に及ぼす影響について検討した。回復試験に伴う試験片の厚さの変化を図6-3および図6-4に示す。図6-3はロール間隔を変えて変形を与えた無処理試験片の、また、図6-4は濃度の異なる一連の樹脂溶液を加圧注入した試験片の結果である。樹脂処理をしていない試験片では残留変形量にかかわらず、5回の乾湿繰り返しでその変形の約70%が、吸水試験ではその90%以上が回復した。それに対して、グリオキザール樹脂を加圧注入した試験片では、処理溶液の濃度が13.5%以上のときには、煮沸処理後も乾湿繰り返し試験前の厚さとはほぼ等しく、変形は永久固定できることが判った。濃度を9.0%としたときには、水の注入試験後までは、ほぼ乾湿繰り返し試験前の厚さを維持したが、煮沸試験によって若干変形は回復した。一方、メラミン樹脂処理では、変形の固定はできなかった。

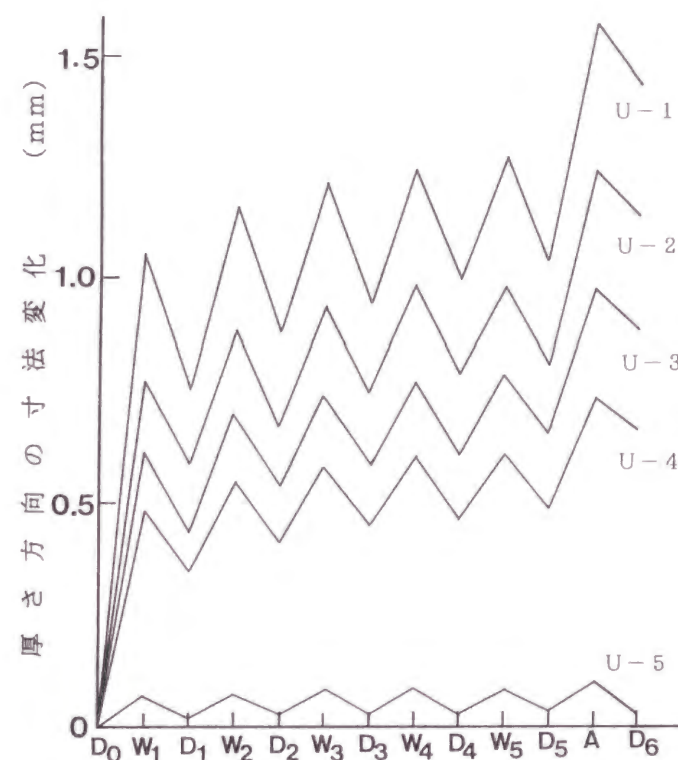


図 6-3 圧縮率が異なる一連の樹脂未注入試験片の回復試験における厚さ方向の寸法変化  
W : 30℃で相対湿度が90%の状態に8時間, D : 60℃の送風乾燥器中に16時間  
A : 室温の水を加圧注入, B : 沸騰水中に2時間  
図中の記号については表 6-2参照。

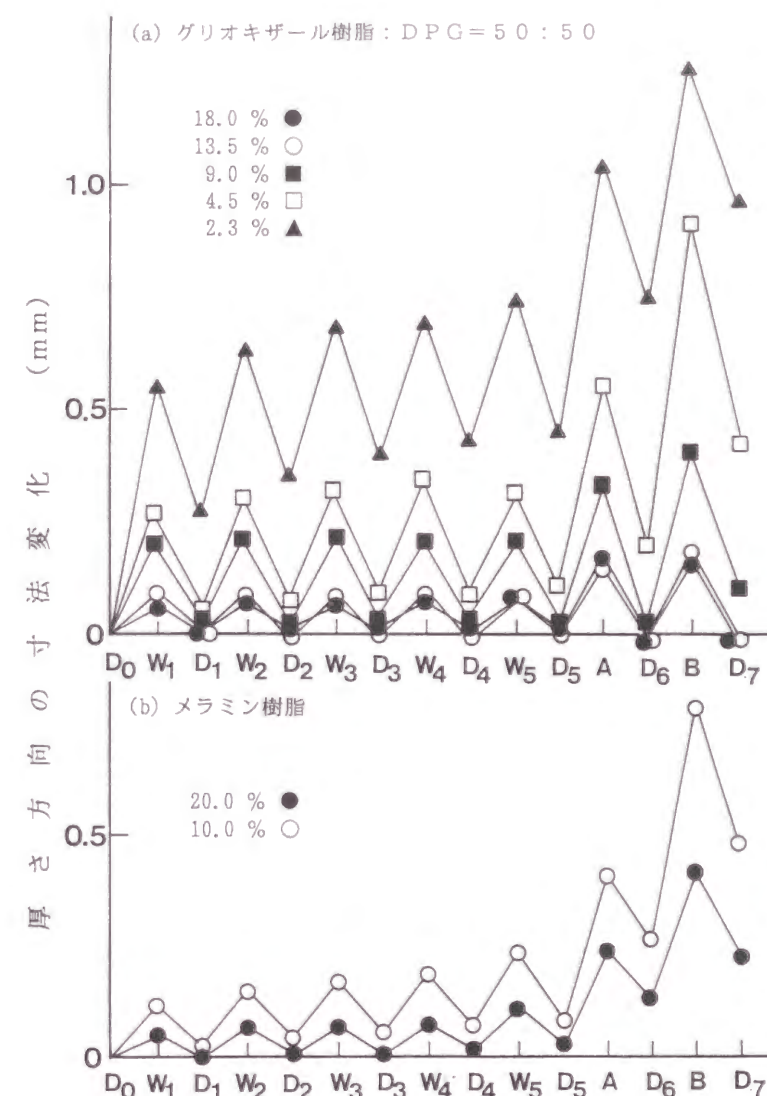


図 6-4 樹脂加圧注入試験片の回復試験における厚さ方向の寸法変化  
W, D, AおよびBの条件は図6-3と同様。

第1回目の吸湿時の含水率を図6-5に示す。グリオキザール樹脂は主に、木材成分と反応することにより不溶化と考えられるので<sup>51, 64, 69</sup>、グリオキザール樹脂処理材の吸湿性を木材と樹脂とに分離して考えることはできない。しかし、仮に樹脂に吸湿性がなく、樹脂処理試験片の吸湿性はすべて木材に負うと考えた場合でも、図6-5が示すように、樹脂溶液の濃度が高いほど、木材試験片の含水率は低下した。この結果は、木材成分の水酸基がグリオキザール樹脂と反応することによって、疎水化したことを示唆している。一方、メラミン樹脂処理では、井上<sup>31)</sup>の報告にもあるように、試験片の含水率は低下せず、木材成分と樹脂との反応を支持する現象は認められなかった。

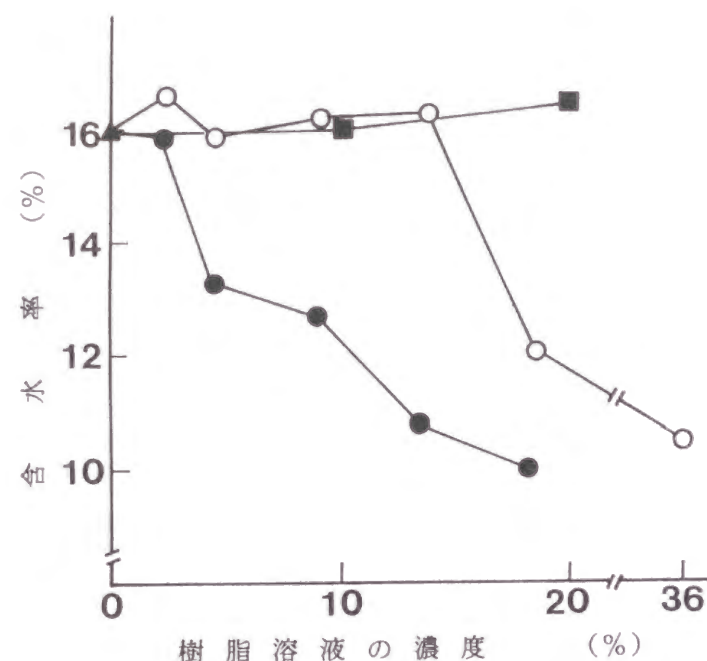


図 6-5 処理溶液の濃度と回復試験における最初の吸湿時（30℃で相対湿度が90％）の試験片の含水率との関係  
 ●：グリオキザール樹脂とジプロピレングリコールとの混合溶液加圧注入，  
 ○：グリオキザール樹脂とジプロピレングリコールとの混合溶液浸漬，  
 ■：メラミン樹脂加圧注入，▲：未注入

光学顕微鏡による木口面観察の結果，樹脂溶液の濃度が18.0％以下の試験片では，グリオキザール樹脂によって内腔が完全に充填されている細胞はほとんど認められず，細胞壁同士の接着によって変形が固定されたとは考えられない。また，グリオキザール樹脂処理試験片の寸法安定性は，樹脂の濃度が9.0％のときに既に最大値を示すが<sup>67, 68)</sup>，その濃度でほぼ変形の固定が可能であることから，グリオキザール樹脂処理による変形の固定は，処理に伴う木材成分の疎水化，大きなバルキングと，その結果付与される高い寸法安定性によって得られていると推察される。さらに，グリオキザール樹脂処理試験片は，高含水率域での膨潤が極めて小さいこと<sup>67, 68)</sup>や，クリープ変形および残留歪みが小さいこと<sup>74)</sup>，あるいは木綿セルロースでの結果<sup>62, 73)</sup>から，樹脂はセルロースを始めとする木材成分と架橋している可能性が高く，架橋も変形の固定に寄与していると考えられる。

次に，加熱時間が変形の固定に及ぼす影響について検討した。図 6-6に示すように，熱ロールプレスの通過のみでは，変形の固定は不十分で，通過後，処理溶液の濃度が9.0％のときには2時間，18.0％のときには0.5時間の加熱が固定には必要であった。図 6-7には1回目の吸湿時の含水率を示すが，樹脂処理をした木材試験片の吸湿性は，通過後の加熱処理によって著しく低下した。一方，樹脂処理をしていない試験片では，加熱処理に伴うこのような吸湿性の低下は認められなかった<sup>32)</sup>。ロール通過後の加熱によって，樹脂と木材成分との反応が促進されたのは確かで，加熱処理によって，変形の固定化が進行したのは，樹脂と木材との反応が進んだことにより，試験片の吸湿性が低下したためであると考えられる。また，樹脂溶液の濃度が高いと，変形の固定に必要な加熱時間が短縮されるのは，細胞壁内での樹脂のネットワークが，短い加熱時間でも密に形成されたためと考えられる。

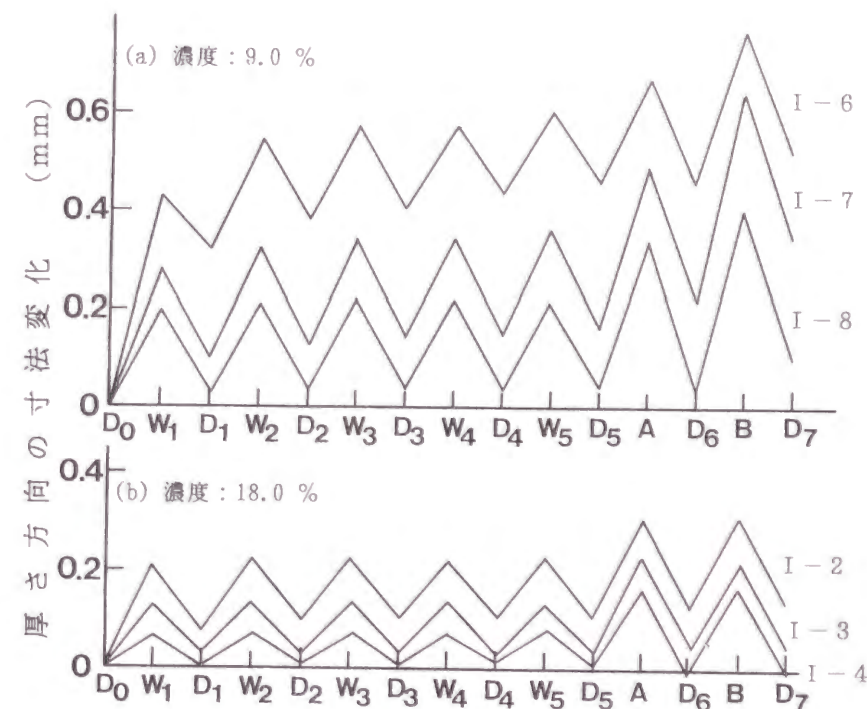


図 6-6 圧縮後の加熱時間が異なる一連の試験片の回復試験における厚さ方向の寸法変化 W, D, A および B の条件は図 6-3 と同様。図中の記号については表 6-1 参照。



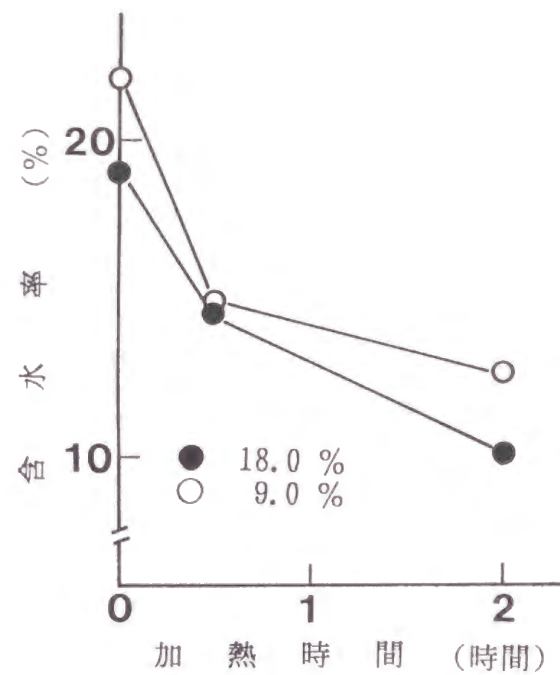


図 6-7 圧縮後の加熱時間と回復試験における最初の吸湿時（30℃で相対湿度が90％）の試験片の含水率との関係

#### 6.3.2.2 浸漬処理をした試験片について

浸漬処理をした試験片について、変形の回復試験を行った結果を図 6-8に示す。樹脂溶液の浸漬という簡便な方法によっても、圧縮変形の回復を著しく抑制することができた。特に、処理溶液の濃度が18.0％以上あれば、乾湿繰り返し試験までは、圧縮変形の回復は認められなかった。しかし、いずれの試験片でも吸水処理によって、その変形は回復した。浸漬処理の場合、樹脂溶液は試験片内部には浸透しておらず、吸水時の変形の回復は樹脂が分布していない試験片内部の変形が、回復した結果であると推察される。試験片の木口面を実体顕微鏡で観察した結果、吸水試験後に試験片内部での変形回復が認められた。

図 6-5には浸漬処理をした試験片の含水率についても併せて示した。浸漬処理の場合、樹脂溶液の濃度が13.5％までは、無処理試験片とほぼ等しい含水率であったのに対して、18.0％以上の濃度では加圧注入をした試験片に近い含水率を示した。このことから、18.0％以上の樹脂溶液で処理した試験片において、乾湿繰り返し試験時に変形の回復が認められなかったのは、試験片表面付近に集中して存在する樹脂が、塗膜のような役目を果たし、水蒸気としての水の侵入を遅らせたためと考えられる。

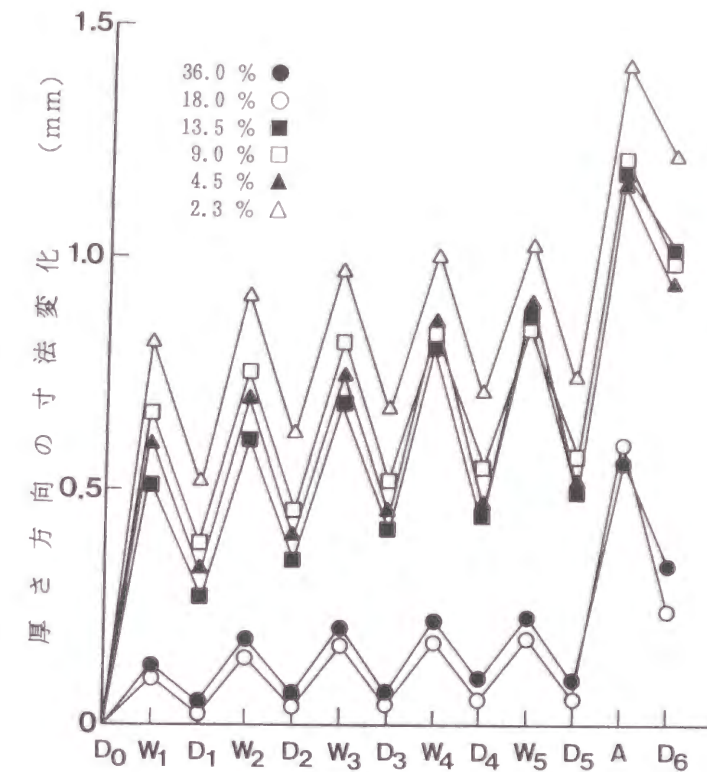


図 6-8 樹脂浸漬処理試験片の回復試験における厚さ方向の寸法変化  
W, DおよびAの条件は図 6-3と同様。

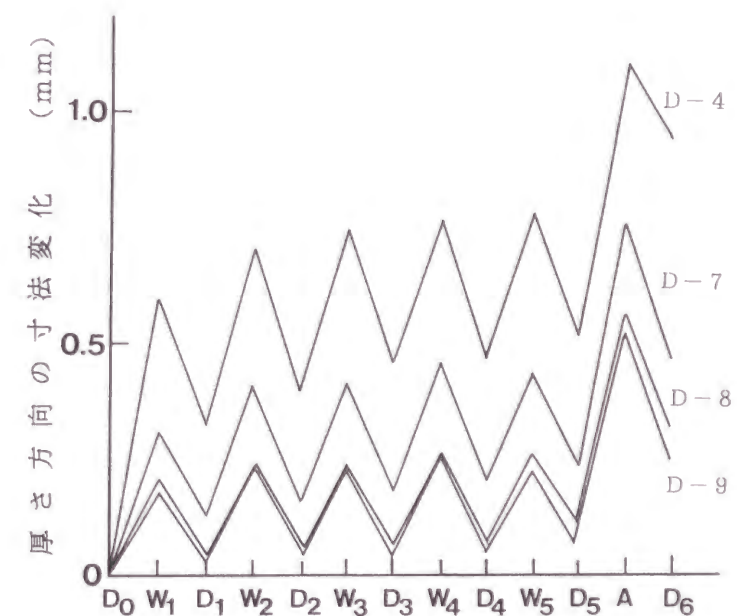


図 6-9 前圧縮処理により樹脂溶液の吸収量を増加させた試験片の回復試験における厚さ方向の寸法変化  
W, DおよびAの条件は図 6-3と同様。図中の記号については表 6-1参照。

図 6-9には、10～40%の前圧縮を行った後、9.0%の樹脂溶液に浸漬した試験片（D-4およびD-7～D-9）について、変形の回復試験を行った結果を示す。前圧縮を行い、樹脂溶液の吸収量を増加させることによって、乾湿繰り返し試験に伴う変形の回復を顕著に抑制することができた。このときも変形の回復は、樹脂が分布していない試験片内部に水が及ぶことによって生じる考えられるが、1回目の吸湿時の含水率は、圧縮率が高くなるにつれて低下し、前圧縮処理をしていない試験片では16.3%であったのに対して、40%の前圧縮をした試験片では12.5%になった。このことから、一定量以上の吸収量を試験片に与えることができれば、9.0%の処理溶液でも、試験片表面からの水蒸気としての水の侵入を遅延させ、変形の回復を抑制できることが明らかになった。

#### 6.4 本章のまとめ

軟質材の表面硬度の改善を目的として、熱ロールプレスを用いて木材表面に圧縮変形を付与し、その固定をグリオキザール樹脂処理によって試みた。重量比で樹脂と同量のDPGを混合した処理溶液を、3mm厚のスギ辺材試験片に加圧注入、あるいは浸漬により含浸し、送風乾燥後、間隔を1.2mmに設定したロールの間を通過させた。

樹脂溶液の濃度が高いと圧縮時に破損が生じるが、13.5%以下の濃度では破損は認められなかった。圧縮変形の永久固定は、13.5%以上の溶液をあらかじめ試験片に加圧注入し、ロール通過後150℃の乾燥器中で、2時間加熱することによって達成できた。このとき、木材自体の吸湿性は著しく低下した。一方、同時に実施したメラミン樹脂処理では、木材自体の吸湿性は低下せず、その濃度を20.0%としたときにも、変形の固定はできなかった。このことから、グリオキザール樹脂処理による圧縮変形の固定は、樹脂と木材成分との反応による疎水化と大きなバルキング、さらには、その結果付与される高い寸法安定性によると考えられるほか、架橋にも起因すると推察される。

浸漬処理によって、18.0%以上の溶液を試験片表面付近に含浸させたときにも、変形の回復を顕著に抑制することができた。これは、表層に浸透した樹脂が、試験片内部への水蒸気としての水の侵入を、遅らせた結果であると考えられる。また、浸漬処理に際し、樹脂溶液の吸収量を増加させるためには、前処理としての圧縮処理が有効で、その際、9.0%の樹脂溶液によっても変形の回復を著しく抑制できた。

「狂う」、「腐る」、さらには「軟らかい」という木材、特に軟質針葉樹材の欠点を、できるだけ簡便な方法で解消することを目的として、水溶性樹脂処理による改質を試みた。本論文では、まず、木材に対してグリオキザール樹脂処理を採用し、発展させた経緯、すなわち、アミノ系水溶性樹脂の中からグリオキザール樹脂を選択し、それに対してジプロピレングリコール（DPG）等の多価アルコールを混合した経緯について述べた。続いて、その処理材の耐候性能や強度性能について検討し、さらには、表面硬度の改善を主な目的として、グリオキザール樹脂による圧縮変形の固定を試みた。各章ごとの内容を総括して、以下に述べる。

第1章では、本研究の背景や既往の研究について紹介するとともに、第2章以降の研究内容について若干の解説を行った。

第2章では、まず、アミノ系水溶性樹脂による処理を行い、処理試験片からの樹脂の溶脱率や付与される寸法安定性などを基準として、樹脂の選択を行った。その結果、ヘキサメチロールメラミンやトリメチロールメラミン、あるいはジメチロール尿素などの樹脂では、溶脱率が約20%と低いのに対して、ジメチロールエチレン尿素やジメチロールプロピレン尿素などの環状尿素樹脂では、溶脱率が極めて大きくなった。環状尿素樹脂の中では、グリオキザール樹脂の一種であるジメチロールジヒドロキシエチレン尿素のみが、木材試験片中で不溶化することが明らかになった。溶脱率が30%以下であった数種の樹脂について、寸法安定性を評価したところ、ジメチロール尿素処理では、ほとんどその効果が認められず、また、ヘキサメチロールメラミン処理では、処理溶液の濃度が高く、重量増加率が大きいときにのみ、寸法安定効果が認められたのに対して、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素処理では、重量増加率が低いときにも高い寸法安定性の発現が認められた。

続いて、合成時のホルムアルデヒドの配合モル比が異なる4種のグリオキザール樹脂を用いて、溶脱率や付与される寸法安定性について検討した。その結果、ホルムアルデヒドのモル比が高い樹脂は溶脱率が低く、かつ、高い寸法安定性を示すが、そのモル比を低くすると、溶脱率は顕著に高くなり、寸法安定効果も認められなくなった。ここにおいて、ホルムアルデヒドのモル比を、できるだけ低下させることが最大の課題となった。

第3章では、種々のグリコールやグリセリン、あるいはペンタエリトリールなどの多価アルコールをグリオキザール樹脂に混合し、木材試験片中で共縮合することを試みた。



その結果、DPGやポリエチレングリコール #200 など、樹脂の分子量に近いグリコールは、木材試験片中で樹脂と反応し、溶脱率を低下させる効果があるのに対して、樹脂と分子量が異なるグリコールを混合すると、溶脱率は著しく増加した。ろ紙に含浸したときには、いずれのグリコールでも、溶脱率は顕著に低くなったことから、木材試験片でこのように溶脱率に差が生じたのは、樹脂と分子量が異なるグリコールを用いると、浸透性の違いから木材中での両者の存在場所が異なるためと推察した。ホルムアルデヒドのモル比が低く、溶脱率の大きな樹脂においても、グリコールの混合によって溶脱率は顕著に改善された。

グリコールの混合によって、試験片の寸法安定性は向上するが、DPGのような分岐をした、かさ高いグリコールの混合が特に有効であった。一定濃度の元では、バルキング率とASEとの間には高い相関があり、グリオキザール樹脂処理に伴う寸法安定性の発現は、主にバルキングによることが明らかになった。また、重量増加率とASE、および重量増加率とMEEとの関係からは、処理に伴う試験片の吸湿性の低下が、寸法安定性の発現に寄与していることが示唆された。さらに、低濃度の溶液で処理したときのバルキング率とASEとの関係から、架橋が形成する可能性も示された。

第4章では、種々の条件での屋外暴露試験、および煮沸や乾湿繰り返しなどの人工的な促進試験を実施し、グリオキザール樹脂処理試験片の耐候性能について検討した。また、屋外暴露試験と人工的な促進試験との関連性についても併せて考察した。

処理温度や樹脂とDPGとの混合比を変えて、グリオキザール樹脂処理試験片を調製した。処理温度は80～150℃としたが、温度が高いほど耐候性能も高く、経時に伴う樹脂の溶脱、および寸法安定性の低下は少なくなった。さらに、同一の溶脱率で比較したときにも、処理温度の高い試験片の方が、高い寸法安定性を維持していた。樹脂とDPGとの混合比は100：0～40：60としたが、グリコールの混合比が最も高い40：60の試験片では、処理薬剤の溶脱、それに伴う寸法安定性の低下が大きく、これは、反応に供し得なかった過剰のDPGが溶脱した結果であると推察した。また、樹脂単独処理をした試験片は、DPGを混合した試験片に比べて、暴露条件による影響を大きく受け、厳しい環境下では樹脂の溶脱が特に顕著になった。樹脂単独処理では、樹脂自体が高分子化するのではなく、木材成分と反応することによって不溶化すると考えられ、加水分解による溶脱が生じやすい。一方、グリコールの混合によって、樹脂は加水分解による可溶化を受けにくい構造、すなわち、分子量および、架橋密度が高い構造になったと推察される。最も優れた耐候性能を示したのは、樹脂とDPGとの混合比が50：50で、処理温度を150℃とした試験片であった。

屋外暴露試験の一条件として、木口面が地表面上に接するように試験片を設置したが、このとき、2か年経過後に、無処理試験片では明らかに腐朽によると見られる劣化が発生した。それに対して、樹脂処理試験片では大きな重量減少は認められなかった。また、JIS A 9201に基づいて、培養ビンを用いた腐朽促進試験を実施した結果からも、樹脂処理によって、生物劣化抵抗性が付与されることが明らかになった。

さらに、屋外暴露試験と人工的な促進試験との関連性を、試験片からの樹脂の溶脱率とASEとの関係について求めた。その結果、屋外暴露試験と煮沸試験との間には、極めて類似した傾向が認められた。

第5章では、まず、樹脂単独処理によって曲げや圧縮などの強度性能が、どのように変化するかについて検討した。さらに、DPGの混合や処理温度が及ぼす影響についても考察した。樹脂処理を行うことによって、曲げヤング係数は上昇するが、DPGの混合比が増加するに従って、その上昇幅は小さくなり、樹脂とDPGとの混合比が40：60のときには、ほとんど曲げヤング係数の改善は認められなくなった。

曲げ比例限度は樹脂処理に伴い明らかに上昇するが、曲げ強さにはほとんど変化が認められなかった。これは、樹脂処理によって試験片が脆くなるためで、特に樹脂単独処理を行ったときには、破壊はすべて比例限度内で、荷重点下において2つに分割する脆性的な破壊形態を示し、最大たわみ量は半減した。一方、圧縮性能は、樹脂処理によって飛躍的に上昇した。また、DPGの混合に伴い、圧縮性能は低下するが、これはバルキングの増加によって説明できる。

処理温度を下げることによって、曲げヤング係数には変化が認められなかったが、曲げ強さは顕著に向上した。そのとき、破壊はすべて比例限度を越えてから発生し、荷重点下で2つに分割されるような脆性的な破壊形態は認められなくなった。一方、圧縮性能は低下した。このような強度性能の変化は、処理温度によって樹脂どうしの、また、樹脂と木材との反応の程度が、異なるために生じると推察した。すなわち、処理温度を高くすると、樹脂は高分子化し、架橋密度も増加するため、脆くなる反面、圧縮性能が向上するものと考えた。

第6章では、表面硬度の改善を主な目的として、熱ロールプレスを用いて圧縮処理を行い、グリオキザール樹脂処理による圧縮変形の固定を試みた。グリオキザール樹脂とDPGとの混合比が50：50の樹脂溶液を、あらかじめ加圧注入によって、スギ辺材試験片内に十分に含浸後、風乾し、続いて熱ロールプレスにより圧縮した。グリオキザール樹脂処理で



は、13.5%以上の濃度であれば変形は永久固定できるが、比較として行ったメラミン樹脂処理では、20.0%の濃度でも完全な固定はできなかった。また、前者の処理では、木材自体の吸湿性が低下しているのに対して、後者では吸湿性の低下は認められなかった。これらのことから、グリオキザール樹脂は木材成分と反応していること、おそらくは架橋を形成していることが示唆された。

続いて、樹脂処理を簡便にするために、加圧注入に代えて浸漬処理を実施した。18.0%以上の溶液に浸漬したときには、著しく変形の回復を抑制することができたが、これは、樹脂を含む表面付近の層が、内部への水の浸透を遅延させたためと推察した。樹脂溶液に浸漬する前の処理として、ロールプレスによって圧縮処理を施すことで、樹脂溶液の吸収量は明らかに増加し、9.0%の溶液でも十分に変形の回復を抑制することができた。

## 結 言

木材は、他の高分子材料には見られない数多くの長所を持っている。中空のパイプ状をした細胞が主に一方向に配列しており、軸方向の圧縮や引っ張りに対して、極めて大きな比強度を有する。また、親水性の高分子であることと多孔質であることにより、木材は優れた吸放湿材料でもある。これらは、当然ながら生物体としての存在を維持するがために、「木」自らが造り出した性質であるが、建築用の構造材料や内装材料として見た場合、木材が持つこれらの性質は最大の長所である。しかし、その一方で、吸放湿性は木材の大きな寸法変化の原因となり、さらに、組織の配向性故に、その寸法変化にも顕著な異方性が認められる。その結果として、反りやねじれ、接合部の隙間、さらには割れが発生する。また、これは、廃棄と言う観点からは最大の長所であるとも言えるが、一般的に生物劣化に対する抵抗性も低い。

近年、化学物質に対する忌避反応が過敏で、天然材料である木材を化学処理することなく、利用するのが最良であるという考え方もある。しかし、住宅部材の工業製品化が飛躍的に進む昨今において、寸法精度や耐久性の低い材料は、他に多くの長所があったとしても、淘汰されるべき運命にある。既に、窓枠や玄関ドアはアルミサッシになり、壁は塩化ビニルで覆われ、バスタブはステンレスやポリプロピレンに取って代わられた。

本研究は、上述したような木材の長所を活かしつつ、欠点を解消すること、すなわち、木材に寸法安定性を付与すること、横方向の圧縮強度あるいは表面硬さを改善すること、および生物劣化抵抗性を向上させることを主な目的とした。また、地方公設試験場の研究員という立場上、中小企業が実用化できる技術の確立を最優先に研究を実施した。水溶性樹脂にこだわったこと、本論文では割愛したが、可使時間や処理に伴う材色変化に配慮をしたこと、さらには、研究の内容が多分に実務面に指向したことも、実用化を切望したが故である。既に中小企業数社において、「グリオキザール樹脂処理」技術が実用化されていることから、今では研究の目的および方針が間違っていないと、確信が持てるようになった。今後も、実用化できる技術を確立することを目標に、研究業務に取り組みたい。



## 謝 辞

本論文をまとめるに当たり、多大なるご支援、ご指導をいただきました京都大学木質科学研究所教授石原茂久先生、同教授則元京先生、ならびに京都大学農学部教授白石信夫先生に厚く御礼申し上げます。併せて、京都大学農学部助教授湊和也先生には、文献の検索や実験結果の考察に関して、一方ならぬご協力、ご助言をいただきましたこと、心より感謝いたします。また、京都大学農学部名誉教授村上浩二先生には、私の日頃の無礼にもかかわらず、常に心暖まる叱咤激励の言葉をかけていただきましたこと、本当に感謝に堪えません。

樹脂処理を始めるに当たり、適切なご助言をいただきました(株)片山化学工業研究所の野橋健三氏および物質工学工業技術研究所、長澤長八郎主任研究官、樹脂の提供に留まらず、樹脂に関する詳細な情報をいただきました大日本インキ化学工業(株)の河波英二氏、伊藤典嗣氏を始めとする諸氏にも感謝いたします。

さらに、温かいご支援をいただきました奈良県林業試験場長、中西祺周氏、試験研究について、適切な助言やご協力をいただきました同場木材化学課の中村嘉明課長、酒井温子主任研究員、岩本頼子技師を始めとする職員の皆様に心から謝意を表します。

最後に、日常の研究業務に多大なるご協力をいただきました当场臨時職員の中島和代氏に感謝の意を表します。

## 引用文献

- 1) N. Shiraishi, H. Kajita and M. Norimoto : “Recent Research on Wood and Wood-based Materials”, The Society of Materials Science, Japan, 1993, p.135-154 (Current Japanese Materials Research Vol.11)
- 2) たとえば, A. J. Stamm and R. M. Seborg : U. S. F. P. L. Rept., No.1381, For. Serv., U. S. D. A. (1944)
- 3) たとえば, 後藤輝男, 梶田茂 : 木材研究, No.11, 29-41 (1953)
- 4) 林業試験場編 : “木材工業ハンドブック改定3版”, 丸善, 1982, p.455-460
- 5) 今村博之他 : “木材利用の化学”, 共立出版(株), 1983, p.306-321
- 6) たとえば, 村山俊博 : 木材工業, **20**(11), 516-520 (1965)
- 7) たとえば, 種田健造 : 木材工業, **25**(6), 254-258 (1970)
- 8) 後藤輝男 : 木材工業, **23**(7), 294-300 (1968)
- 9) 後藤田正夫 : 木材工業, **23**(7), 306-312 (1968)
- 10) T. Furuno and T. Goto : *Mokuzai Gakkaishi*, **24**(5), 287-293 (1978)
- 11) 川上英夫, 山科創, 種田健造 : 北海道林産試験場月報, No.306, 10-17 (1977)
- 12) 梶田茂編 : “木材工学”, 養賢堂, 1961, p.672
- 13) M. A. Millett and A. J. Stamm : *Modern Plastics*, **24**(10), 150-153 (1946)
- 14) たとえば, 日本木材学会編 : “日本木材学会第3期研究分科会報告書 Vol. I, 第3章 スーパーウッド”, 日本木材学会, 1993, p.15-21
- 15) H. Tarkow and A. J. Stamm : *J. Forest Prod. Res. Soc.*, **3**(2), 33-37 (1953)
- 16) A. J. Stamm : *Tappi*, **42**(1), 39-44 (1959)
- 17) たとえば, 後藤輝男ほか : 木材研究, No.20, 1-15 (1958)
- 18) たとえば, 湊和也, 矢野浩之 : 木材学会誌, **36**(5), 362-367 (1990)
- 19) H. Tarkow, A. J. Stamm and E. C. O. Erickson : U. S. F. P. L. Rept., No.1593, For. Serv., U. S. D. A. (1946)
- 20) I. S. Goldstein *et al.* : *Forest Prod. J.*, **11**(8), 363-370 (1961)
- 21) 通商産業省 : 新住宅開発プロジェクト研究成果報告書 (1981-1984)
- 22) 矢野浩之, 則元京, 山田正 : 木材学会誌, **32**(12), 990-995 (1986)
- 23) 佐々木隆行ほか : 木材学会誌, **34**(10), 794-803 (1988)

- 24) 矢野浩之, 椋代純輔: 木材学会誌, **34**(2), 94-99 (1988)
- 25) 日本木材学会編: “日本木材学会第3期研究分科会報告書 Vol. I, 第3章 スーパーウッド”, 日本木材学会, 1993, p.31-33
- 26) たとえば, 松田鎭明, 村上幸一, 上田實: 木材学会誌, **34**(12), 1004-1011 (1988)
- 27) A. J. Stamm and R. H. Baechler: *Forest Prod. J.*, **10**(1), 22-26 (1960)
- 28) 佐立正人: 木材工業, **44**(11), 622-625 (1989)
- 29) Y. Imamura and K. Nishimoto: *Wood Res.*, No.72, 37-44 (1986)
- 30) 村上幸一, 松田鎭明: 木材学会誌, **36**(7), 538-544 (1990)
- 31) 井上雅文: 京都大学学位論文 (1993)
- 32) 伊藤貴文, 酒井温子, 中村嘉明: “平成6年度中小企業庁技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト”, 中小企業庁, 1996.
- 33) 有馬孝礼: 木材工業, **33**(8), 334-338 (1978)
- 34) 飯田生穂, 則元京, 今村裕嗣: 木材学会誌, **30**(5), 354-358 (1984)
- 35) 井上雅文ほか: 木材研究・資料, No.28, 59-71 (1992)
- 36) M. Inoue *et al.*: *Mokuzai Gakkaishi*, **36**(11), 969-975 (1990)
- 37) 井上雅文他: 木材学会誌, **37**(3), 227-233 (1991)
- 38) 井上雅文他: 木材学会誌, **37**(3), 234-240 (1991)
- 39) M. Inoue *et al.*: *Wood and Fiber Science*, **25**(4), 404-410 (1993)
- 40) 井上雅文, 湊和也, 則元京: 木材学会誌, **40**(9), 931-936 (1994)
- 41) R. M. Seborg, M. Millett and A. J. Stamm: *Mechanical Engineering*, **67**(1), 25-31 (1945)
- 42) 斉藤藤市: 木材学会誌, **19**(5), 221-226 (1973)
- 43) 井上雅文, 則元京: 木材研究・資料, No.27, 31-40 (1991)
- 44) M. Inoue *et al.*: *Wood and Fiber Science*, **25**(3), 224-235 (1993)
- 45) H. Tarkow and R. Seborg: *Forest Products J.*, **18**(9), 104-107 (1968)
- 46) A. Elmendorf: US Patent 2591448 (1971)
- 47) 塩崎宏行, 池田元吉, 三上昌夫: 第46回日本木材学会大会要旨集, 熊本, 1996, p.117.
- 48) 住友林業(株): 特公平4-3722 (1992)
- 49) 伊藤貴文: “昭和63年度中小企業庁技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト

- ⑦, 第Ⅲ章”, 中小企業庁, 1989
- 50) 伊藤貴文: 特許第1966527号 (1995)
- 51) 伊藤貴文: 木材工業, **47**(3), 114-119 (1992)
- 52) 伊藤貴文: 奈良県林業試験場研究報告, No.21, 32-38 (1991)
- 53) 松栄化学工業(株): 持続性木質資源工業技術研究会 第5回研究会資料, 名古屋, 1996
- 54) 河波英二: 私信
- 55) 中野隆人: 北海道立林産試験場月報, No.336, 2-6 (1980)
- 56) 高分子学会・高分子と吸湿委員会編: “材料と水ハンドブック”, 共立出版(株), 1968, p.249
- 57) 伊藤貴文: 奈良県林業試験場木材加工資料, No.24, 38-41 (1995)
- 58) 伊藤貴文, 石原茂久: 木材学会誌, **42**(4), 397-405 (1996)
- 59) 伊藤貴文, 石原茂久: 木材学会誌, **42**(7), 668-676 (1996)
- 60) たとえば, 日本材料学会木質材料部門委員会編: “木材工学辞典”, 工業出版(株), 1982, p.675
- 61) J. G. Frick, B. A. K. Andrews and J. D. Reid: *Textile Res. J.*, **30**(7), 495-504 (1960)
- 62) E. J. Gonzales and R. R. Benerito: *Textile Res. J.*, **35**(2), 168-178 (1965)
- 63) R. J. Berni, E. J. Gonzales and R. R. Benerito: *Textile Res. J.*, **40**(4), 377-385 (1970)
- 64) C. V. Stevens and B. F. Smith: *Textile Res. J.*, **40**(8), 749-760 (1970)
- 65) F. F. Shin and S. P. Rowland: *Textile Res. J.*, **52**(2), 108-115 (1982)
- 66) 伊藤貴文: 木材工業, **47**(10), 459-464 (1992)
- 67) 伊藤貴文: 木材工業, **50**(10), 455-459 (1995)
- 68) 伊藤貴文, 石原茂久: 材料, **45**(4), 390-396 (1996)
- 69) H. Petersen: *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, No.17, 7-22 (1987)
- 70) T. L. Vigo: *Textile Res. J.*, **61**(3), 169-176 (1991)
- 71) 未発表
- 72) 今村博之他: “木材利用の化学”, 共立出版(株), 1983, p.276-283



- 73) M. L. Rollins *et al.* : *Textile Res. J.*, **36**(2), 185-201 (1966)
- 74) 保田理恵：京都大学学位論文 (1995)
- 75) 川上英夫, 種田健造：北海道立林産試験場月報, No. 261, 22-27 (1973)
- 76) 伊藤貴文：奈良県林業試験場木材加工資料, No. 25, 33-36 (1996)
- 77) 伊藤貴文：奈良県林業試験場研究報告, No. 25, 37-45 (1995)
- 78) 伊藤貴文：奈良県林業試験場木材加工資料, No. 20, 11-18 (1991)
- 79) 伊藤貴文：奈良県林業試験場研究報告, No. 24, 40-48 (1994)
- 80) 伊藤貴文, 石原茂久：木材学会誌, **43**(1), 52-60 (1997)
- 81) 後藤輝男：木材工業, **14**(12), 582-586 (1959)
- 82) 寺西康浩, 久保健, 小野広治：奈良県林業試験場木材加工資料, No. 26, 43-49 (1997)
- 83) 日本木材学会編：“日本木材学会第3期研究分科会報告書 Vol. I, 第3章 スーパーウッド”, 日本木材学会, 1993, p. 34-41
- 84) 則元京：木材研究・資料, No. 24, 13-29 (1988)
- 85) 今村博之他：“木材利用の化学”, 共立出版(株), 1983, p. 261-263
- 86) 水無瀬孝男, 石丸優, 浦上弘幸：第41回日本木材学会大会要旨集, 松江, 1991, p. 54.
- 87) 有馬孝礼他：静岡大学農学部演習林報告, No. 11, 89-96 (1986)
- 88) 飯田生穂他：木材学会誌, **38**(3), 233-240 (1992)
- 89) 酒井温子：奈良県林業試験場研究報告, No. 21, 39-48 (1991)